N° d'ordre : 122

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour l'obtention

DU TITRE D'INGÉNIEUR - DOCTEUR

par

Claude GENTILHOMME

Ingénieur chimiste ESCIL
Licencié ès sciences

Première thèse :

Contribution à l'étude de la structure des copolymères d'acrylonitrile et d'esters acryliques

Deuxième thèse :

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 25 février 1961 devant la commission d'examen :

MM.	J. COLONGE	Président
	J. CHOPIN	Examinateurs
	Ch. EYRAUD	
	J. CORBIERE	
	A. PIGUET	

1961

N° d'ordre : 122

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour l'obtention

DU TITRE D'INGÉNIEUR - DOCTEUR

par

Claude GENTILHOMME

Ingénieur chimiste ESCIL
Licencié ès sciences

Première thèse :

Contribution à l'étude de la structure des copolymères d'acrylonitrile et d'esters acryliques

Deuxième thèse :

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 25 février 1961 devant la commission d'examen :

MM.	J. COLONGE	Président
	J. CHOPIN	Examinateurs
	Ch. EYRAUD	
	J. CORBIERE	
	A. PIGUET	

1961

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A MES MAITRES

M. le Professeur CH. EYRAUD

et M. A. PIGUET

en témoignage de ma profonde et respectueuse reconnaissance

A MES PARENTS

avec toute mon affection

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550016_0017

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON DOUIN MOUSSA

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, DOEUVRE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA.

Doyen

M. GAUTHIER H.

Assesseur

M. PRETTRE

Professeurs

MM.	LONGCHAMBON	Minéralogie
	DEJARDIN	Physique générale
	DOUIN	Botanique
	EYRAUD Henri	Calcul différentiel et intégral
	COURTY	Chimie-physique
	PRETTRE	Chimie industrielle
	KUHNER	Microbiologie et mycologie
	MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
	PARIS	Chimie minérale
	AUMERAS	Chimie
	COLONGE	Chimie organique
	FLANDRIN	Géologie appliquée
	JANIN	Physique générale
	BERNARD René	Physique industrielle
	DUFAY Jean	Astronomie

NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER	Géologie
VIRET	Géologie
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Mathématiques
EYRAUD Charles	Chimie minérale
JAFFARD	Mathématiques
BOIDIN	Botanique
BOUTILLIER	Minéralogie
MESNARD	Physique
DREUX	Chimie organique
GRANDMONTAGNE	Physique
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire

Maîtres de Conférences

MM.	TEICHNER	Chimie industrielle
	DEPRAZ	Physique nucléaire
	FERON	Mathématiques
	GAUME	Physique
	MERLIN	Chimie M.P.C.
	PACHECO	Chimie biologique
	PAVANS DE CECCATY	Zoologie
	PHILBERT	Physique nucléaire
	BERSILLON	Physiologie végétale S.P.C.N.
	DAVID Louis	Géologie
	GAUTHIER Jean	Chimie
	LAFORGUE	Physique
	LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
	PERES	Physiologie
	UZAN	Physique S.P.C.N.
	CHEVENOY	Géologie appliquée
Melle	MAITROT	Physique
MM.	CHANEL	Psychophysiologie
	ASCH	Physique
	DUFAY Maurice	Physique
	GINET	Zoologie
	MAURY	Mathématiques
	MICHEL	Minéralogie

Maîtres de Conférences adjoints

MM.	PIERRON	Chimie
	LEMONDE	Physique

Secrétaire honoraire

M. ROUX A.

Secrétaire principal

M. BURNET J.

Ce travail a été effectué au BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE de Genève, du mois de septembre 1958 au mois de janvier 1961.

Monsieur le Professeur Ch. EYRAUD, Directeur du centre de troisième cycle de Génie Chimique à la Faculté des Sciences de Lyon, a bien voulu diriger nos recherches. Nous sommes heureux de lui témoigner notre profonde et respectueuse reconnaissance pour la bienveillante attention et la haute compétence avec lesquelles il nous a toujours guidé.

Qu'il nous soit permis de remercier le Président de notre Jury de thèse, Monsieur COLONGE, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon, et Monsieur le Professeur CHOPIN qui ont accepté d'examiner notre travail.

Nous tenons également à exprimer notre vive gratitude à Monsieur THOMANN, Directeur Général de la Société Crylor, dont l'appui nous a permis de mener à bien cette étude, ainsi qu'à Monsieur CORBIERE, Directeur du Service des Recherches de la Société Rhodiaceta pour le bienveillant intérêt qu'il nous a toujours témoigné.

Nos remerciements vont aussi à Messieurs THIEMANN, Directeur du Battelle Memorial Institute, et HASELBACH, Chef du Département Chimie qui ont bien voulu nous faire bénéficier de l'équipement perfectionné de leurs laboratoires.

De même, il nous est agréable de pouvoir exprimer notre respectueux attachement et notre profonde gratitude à Monsieur PIGUET, Chercheur au Battelle Memorial Institute, dont l'avis autorisé nous a été si précieux dans l'orientation de nos recherches.

Que Monsieur Francis LOMBARD, chargé de la Direction Technique de la Société Crylor, et Monsieur ROSSET, Chef de service à la Société Rhodiaceta (section Recherches Crylor) trouvent ici l'expression de notre reconnaissance pour nous avoir fait profiter de leur large expérience sur les hauts polymères, ainsi que Messieurs BERNARDY et BOCHET, Chercheurs au Battelle Memorial Institute pour les conseils éclairés qu'ils ont eu l'obligeance de nous prodiguer.

Enfin, nous remercions tout le personnel de Battelle et particulièrement les services d'impression et de documentation dont la large collaboration a facilité notre tâche.

INTRODUCTION

Depuis quelques années, les copolymères d'acrylonitrile prennent une importance industrielle de plus en plus grande. En effet, l'introduction de groupements esters ou acides dans une macromolécule de polyacrylonitrile permet la modification de certaines propriétés et facilite la fixation des colorants.

Parallèlement, les connaissances fondamentales et les méthodes d'études structurales des copolymères ne sont plus en rapport avec cette évolution industrielle. En particulier, l'un des principaux problèmes à résoudre est celui de la séquence des motifs de base dans les différentes chaînes macromoléculaires.

Une telle étude nécessite la réalisation d'un fractionnement du polymère brut, puis la détermination, pour chaque fraction, du pourcentage de chacun des comonomères.

Malheureusement, les méthodes de fractionnement connues n'en sont qu'au stade expérimental et se heurtent souvent à des difficultés de réalisation pratique. Nous nous sommes donc efforcés de mettre au point une nouvelle méthode, basée sur le principe de partage entre deux phases liquides non miscibles; nous l'avons conçue aussi automatique que possible pour faire une analyse rapide de la répartition du polymère.

Puis, en vue de l'application ultérieure de cette méthode aux copolymères et de l'étude des fractions résultantes, nous avons recherché un moyen simple de déterminer sur de très petites quantités de polymère (de l'ordre de celles obtenues par fractionnement), les proportions relatives des monomères de base. Nous avons eu recours à la spectrophotométrie infrarouge. Cette méthode s'étant révélée valable, nous pensons avoir ouvert aux chercheurs, par l'ensemble de notre travail, une voie nouvelle dans l'étude des très nombreux polymères à base d'acrylonitrile.

PREMIERE PARTIE

NOUVELLE METHODE DE FRACTIONNEMENT DU POLYACRYLONITRILE

TRAVAUX ANTERIEURS

Afin de mieux comprendre les raisons qui nous ont orientés dans le choix d'une méthode de fractionnement par partage entre deux phases liquides non miscibles, nous nous proposons d'examiner toutes les méthodes déjà existantes, et en particulier celles qui sont appliquées au Polyacrylonitrile (PAN).

I. METHODES PAR PRECIPITATION FRACTIONNEE

1. Précipitation par addition d'un non-solvant

C'est évidemment le procédé de fractionnement le plus utilisé. Aussi nous nous limiterons dans ce domaine aux études entreprises sur le polyacrylonitrile. Le principe en est simple : on prépare une solution de polymère dans un solvant approprié. Puis on ajoute un non-solvant qui a pour effet de précipiter le polymère en commençant par les molécules les moins solubles, c'est-à-dire les hauts poids moléculaires.

Pour le polyacrylonitrile, des solutions de polymère dans le diméthylformamide (DMF) ont surtout été utilisées. Les divers agents précipitants sont les suivants :

- l'heptane (1) (31) : première méthode utilisée par HOUTZ qui préconise une solution à 2 % de PAN dans le DMF. L'heptane et le DMF n'étant pas entièrement miscibles à froid, les expériences sont systématiquement réalisées à la température de 60° C,

- l'heptane associé à l'éther sulfurique (2) : un tel mélange est miscible au DMF à froid,

- l'heptane associé au dioxane (3) : le précipitant est ainsi moins volatil que dans le cas précédent,

- l'heptane associé à une solution aqueuse de HCl (4). Dans la méthode de HOUTZ, la limite de solubilité de l'heptane dans le DMF est de 32 %; la précipitation s'arrête donc à ce moment-là et le polymère qui reste en solution ne peut pas être considéré comme une dernière fraction. CIAMPA (4) utilise, pour précipiter le reste, une solution aqueuse de HCl,

- l'heptane associé à une solution aqueuse de $CaCl_2$(5). Au lieu d'employer comme précédemment de l'acide chlorhydrique, on utilise une solution à 2 % de $CaCl_2$,

- des hydrocarbures saturés de point d'ébullition compris entre 90° C et 110° C (6),

- l'alcool laurique (7). Ce précipitant employé par TERRIER a l'avantage d'être miscible au DMF à 25° C et d'être très peu volatil.

Signalons enfin une méthode de précipitation par addition d'un non-solvant, à partir d'une solution autre que le DMF : KOBAYASHI (8) utilise une solution de PAN dans l'hydroxyacétonitrile qu'il précipite par un mélange benzène-alcool éthylique à 35° C.

2. Précipitation par évaporation de solvant

On ajoute un non-solvant à une solution de polymère jusqu'à ce que le point de trouble soit atteint. Puis on évapore le solvant, le polymère précipite donc. Le solvant doit posséder une tension de vapeur supérieure à celle du non solvant.

Un tel type de fractionnement a été utilisé par BADGLEY (9) et par GOLDBERG (11). Ce dernier l'a appliqué au polystyrène dissous dans la méthyl-éthyl cétone; l'évaporation du solvant se fait sous vide à 50° C.

3. Précipitation par abaissement progressif de la température des solutions

On obtient, comme dans le cas d'addition d'un non-solvant, une série de fractions de poids moléculaires décroissant. Mais quelques avantages sont à noter :

- une phase liquide unique est mise en oeuvre.

- les précipitations locales dues à l'addition du non-solvant sont ainsi éliminées,

- le volume de la solution reste constant.

Cependant, du point de vue expérimental, il est difficile de bien stabiliser les températures et la séparation du solide (filtration, centrifugation) est un point délicat.

La méthode a été appliquée au nitrate de cellulose, au polyméthylméthacrylate, au polystyrène (10), au polyéthylène (12).

Signalons une technique particulière de précipitation fractionnée sur colonne avec gradient de température. Elle a été appliquée au polyacrylonitrile par KRIGBAUM (13) : une solution maintenue à 90° C contenant un gramme de polymère dissous dans 500 cc de DMF et 195 cc d'heptane, est introduite sur une colonne garnie d'un corps inerte dont le sommet est maintenu à 85° C et l'extrémité inférieure à 30° C. Le gradient de température le long de la colonne permet la séparation des diverses espèces chimiques qui précipitent. Les hauts poids moléculaires se trouvent dans les régions les plus chaudes. La colonne est ensuite sectionnée. Le polymère de chaque portion est dissous, filtré et reprécipité.

II. METHODES PAR DISSOLUTION FRACTIONNEE

On dissout le polymère dans un liquide dont le pouvoir solvant augmente progressivement. En début d'opération, ce sont les molécules les plus solubles qui se dissolvent d'abord, c'est-à-dire les bas poids moléculaires.

Les avantages de cette méthode par rapport à la précipitation fractionnée sont les suivants :

- les fractions de hauts poids moléculaires contiennent moins de bas poids moléculaires entraînés,

- cette méthode permet l'automation du fractionnement,

- la quantité de polymère nécessaire est beaucoup plus réduite (1 g par exemple).

Par contre, il est difficile d'établir un véritable équilibre entre le polymère solide et la phase extractive liquide; d'autre part, les fractions obtenues sont plus polydispersées que celles obtenues par précipitation. La technique est décrite par HOWLETT et URQUHART (14). Mais de nombreuses variantes ont été élaborées. On peut les classer de la façon suivante :

1. Coacervation

Le phénomène de coacervation dont la définition a été donnée par DERVICHIAN (15) est la séparation d'un système colloïdal en deux phases optiquement isotropes. Le coacervat est la phase la plus concentrée en colloïde, la phase diluée étant plus riche en solvant. Dans un système macromoléculaire, le coacervat retient les molécules lourdes et la phase diluée les molécules légères. En éliminant cette phase légère et en la remplaçant par une autre de pouvoir solvant plus élevé, on peut fractionner les poids moléculaires par ordre croissant.

Un tel procédé a été appliqué au fractionnement de l'acétal de polyvinyle (16), de l'acétate de polyvinyle (17), du polystyrène (18), du polyéthylène (19) (20). En outre, le coacervat des polyamides a été étudié par TURSKA (21) (33).

Les résultats obtenus ne semblent pas meilleurs que ceux de la précipitation; ainsi LEGER et GIGUERE (22) constatent que les fractionnements du caoutchouc par précipitation et coacervation conduisent aux mêmes courbes de distribution.

2. Extraction sur film

Cette technique a surtout été utilisée par FUCHS (23) (24) (25); le polymère est déposé en mince couche sur un support métallique inerte, ce qui assure de meilleurs échanges entre le polymère et le solvant. Fuchs a étendu ce procédé au polyacrylonitrile (25).

3. Extraction sur colonne à température constante

On répartit le polymère sur un support présentant une grande surface de contact, puis on l'élue par un liquide dont le pouvoir solvant augmente progressivement. Le support peut être inerte ou réactif, mais dans ce dernier cas, il s'agit plus d'une chromatographie que d'une dissolution fractionnée; nous examinerons par la suite cette dernière possibilité. L'extraction sur colonne a été mise au point par DESREUX (26) (27) (28) et appliquée au polyéthylène (26) (27) (28) (29) (30) (32).

4. Extraction sur colonne avec gradient de température

BAKER et WILLIAMS (34) ont modifié la méthode de DESREUX en faisant agir un gradient de température le long de la colonne qui provoque une série de précipitations, redissolutions, reprécipitations, etc.... WIJGA (35) a montré qu'en procédant de cette façon les courbes de distribution subissent de légères modifications par rapport à celles obtenues sans gradient de température, mais BOOTH (106) constate qu'elles sont analogues à celles de la précipitation fractionnée.

III. METHODES DIVERSES

1. Chromatographie sur colonne

A la différence des méthodes précédentes, le support de la colonne joue un rôle actif dans le fractionnement. Pour la première fois, MARK (36) a signalé l'adsorption des hauts polymères sur certains corps comme le carbone, l'alumine, etc... CLAESSON (37) (38) a montré que le pourcentage de polymère fixé était d'autant plus faible que le poids moléculaire était plus élevé; autrement dit, il devenait possible de fractionner une substance macromoléculaire en réalisant une adsorption sélective sur des supports convenablement choisis.

Beaucoup d'études sur l'adsorption des hauts polymères ont été entreprises (39) (40) (41) (42) (48) (52) et parmi les corps fractionnés, signalons :

- l'acétate de cellulose (43) (44) (45),
- des silicones (46),
- le polysuccinate d'hexanediol sur des cristaux d'urée (47),
- le polystyrène (49) (51),
- le chlorure de polyvinyle (50),
- le polyéthylène téréphtalate (58),
- le polyacrylonitrile sur colonne d'alumine (6).

Signalons enfin le "gel filtration" où le support chromatographique est un gel composé de molécules ramifiées. Une telle méthode a été utilisée pour le fractionnement des protéines, peptides et amino acides (104) (106), puis récemment appliquée au polystyrène (96).

2. Thermodiffusion

On maintient deux compartiments à des températures différentes; le polymère en solution dans l'un des compartiments diffuse dans l'autre. La vitesse de diffusion dépend évidemment de la température des chambres mais aussi de la longueur des chaînes macromoléculaires. LANGHAMMER (53) (54) (55) (56) a utilisé ce principe pour fractionner le polyacrylonitrile. Citons également un fractionnement des esters butyliques de l'acide polyméthacrylique réalisé par KOSSLER (57) (59).

L'appareil employé est celui de KORSCHING et WIRTZ (60).

3. Dialyse

Le principe consiste à faire diffuser les chaînes du polymère en solution au travers d'une membrane; les bas poids moléculaires diffusent les premiers. GREEN (61) a réussi à fractionner des échantillons de polystyrène en utilisant une membrane en polyamide méthoxy-méthylé.

Ce genre de méthode n'est pratiquement pas employé car d'une part, le choix de la membrane est délicat (pores de grandeur convenable), d'autre part, ces membranes "vieillissent" et la vitesse de transfert du polymère décroît en fonction du temps.

4. Partage entre deux solvants liquides non miscibles

Le coefficient de partage d'un polymère entre deux phases liquides non miscibles dépend, entre autres, du poids moléculaire; ainsi BRONSTED (62) a établi la formule suivante :

$$k = e^{\frac{P\,\varepsilon}{RT}}$$

k étant le coefficient de partage

P étant le degré de polymérisation

ε étant une constante dépendant de la composition du solvant.

SCHULZ et NORDT (63) ont montré que cette constante était fonction du rapport des phases.

Avec ces données, il devient possible de fractionner un polymère dans un système de deux phases non miscibles en éliminant au fur et à mesure l'une de ces deux phases. Quelques tentatives ont été faites dans ce domaine mais elles sont assez restreintes car la difficulté est de trouver deux solvants non miscibles d'un même polymère.

En ce qui concerne le choix des solvants, deux cas sont à envisager :

a) les solvants forment deux phases uniquement en présence de polymère. Il en est ainsi pour le métacrésol et l'éther de pétrole (E=45° C) qui, en présence de polytéréphtalate de glycol forment deux phases non miscibles (64).

   De même l'eau et le phénol en présence de polyamide (65),

b) les solvants forment deux phases indépendamment du polymère ainsi le système eau-méthanol-chloroforme-tétrachlorure de carbone forme deux phases; ce système a été employé pour fractionner la lignine (66).

   De même le système eau-chloroforme-benzène a servi à fractionner l'oxyde de polyéthylène (63).

   BANNISTER utilise le mélange méthanol-tétrachlorure de carbone-cyclohexane pour fractionner les silicones de faible poids moléculaire (46).

Enfin, citons une étude sur les polyglycols effectués par ALMIN (67) (68) (69) au moyen de deux systèmes :

- trichloroéthylène-alcool-eau
- trichloroéthylène-chloroforme-eau.

Ces fractionnements sont généralement effectués dans l'appareil de CRAIG (70) (71) (72) (73).

Dans un tableau récapitulatif, nous avons sélectionné parmi les nombreuses méthodes générales celles qui ont été effectivement appliquées au polyacrylonitrile :

Précipitation fractionnée	addition d'un non-solvant (méthode de HOUTZ)
	par abaissement progressif de la température des solutions (réalisée par KRIGBAUM sur colonne)
Dissolution fractionnée	par extraction sur film (FUCHS)
Méthodes diverses	chromatographie sur colonne (GORDIJENKO)
	thermodiffusion (LANGHAMMER)

CHOIX D'UNE NOUVELLE METHODE DE FRACTIONNEMENT

Il était important de disposer d'une méthode de fractionnement facile à mettre en oeuvre. Or, nous constatons, d'après le tableau récapitulatif précédent, que la majorité des méthodes de fractionnement actuelles du polyacrylonitrile (PAN), font intervenir des échanges entre la phase solide du polymère et la phase liquide du solvant.

Nous avons pensé que la séparation des diverses grandeurs macromoléculaires serait plus efficace et plus pratique du point de vue expérimental si le polymère était entièrement dissous, et si l'on faisait intervenir des échanges liquide-liquide.

Il nous restait donc à trouver deux solvants du polyacrylonitrile non miscibles pour mettre en oeuvre une telle méthode de partage. Nous avons choisi les corps suivants :

- 1ère phase : paranitrophénol dissous dans le nitrométhane
- 2ème phase : solution aqueuse de thiocyanate de sodium

Le paranitrophénol est un solvant connu du polyacrylonitrile (1); il a l'avantage d'être soluble dans le nitrométhane.

Ce dernier corps utilisé en mélange avec d'autres substances passe pour être un solvant du polyacrylonitrile; ainsi, certains auteurs ont indiqué que les mélanges nitrométhane-acide nitrique (74) (75), nitrométhane-formamide (76) (77), nitrométhane-solvants organiques (78) (79), nitrométhane-eau (80) dissolvaient le PAN. En fait, le nitrométhane seul, à température ordinaire, ne dissout pas le polymère. En présence du paranitrophénol, il ne provoque pas cependant la reprécipitation du polyacrylonitrile comme le ferait, par exemple, l'éther, solvant du paranitrophénol mais agent de précipitation pour le PAN.

La deuxième phase est constituée par une solution de thiocyanate de sodium; à partir d'un certain pourcentage, les thiocyanates de sodium, potassium, calcium, lithium sont des solvants du polyacrylonitrile (81) (82).

Au total, nous sommes donc en présence de quatre constituants :

- l'eau
- le thiocyanate de sodium
- le paranitrophénol
- le nitrométhane.

Le paranitrophénol et le nitrométhane sont très peu solubles dans l'eau; le thiocyanate est de même insoluble dans le nitrométhane, d'où formation de deux couches non miscibles. En réalité, il existe tout un ensemble de solubilités partielles qui varient avec la température et avec le taux de polymère introduit dans le système.

Il nous a fallu représenter graphiquement la composition effective de chacune des phases.

PURIFICATION DES SOLVANTS

Avant d'envisager la représentation graphique de notre système de solvants, il convient de faire l'analyse des produits de départ.

Nitrométhane

Le tableau suivant donne les points d'ébullition et l'indice de réfraction du produit commercial, comparés aux données de la littérature :

	Produit commercial	Produit pur
Point d'ébullition	99° C (sous 716 mm)	101,1° C (sous 760 mm)
Indice de réfraction (20°C)	1,3814	1,3818

La comparaison de ces valeurs montre que le produit commercial est suffisamment pur; aussi nous l'employons tel quel.

Eau

L'eau est purifiée sur échangeurs d'ions.

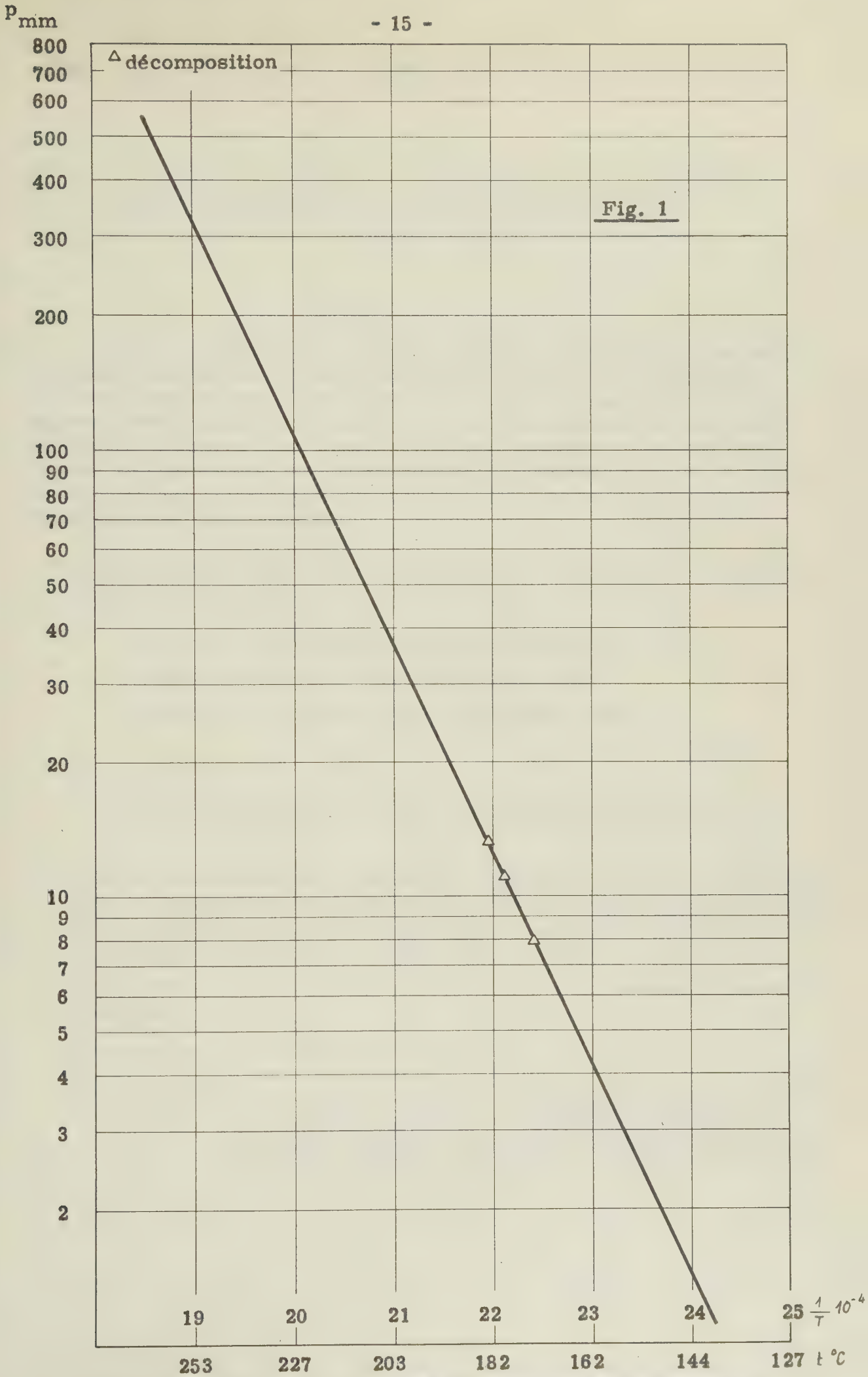
Paranitrophénol

Nous avons constaté la présence d'impuretés dans le produit commercial; il s'agit vraisemblablement de sels minéraux. Pour les éliminer, nous pourrions distiller le produit brut. Mais la Fig. 1, représentant les variations du point d'ébullition en fonction de la pression, montre qu'il faut travailler sous des pressions très faibles pour avoir un point d'ébullition pas trop élevé; d'autre part, l'opération est très longue et peu pratique du point de vue expérimental. Aussi, nous a-t-il semblé préférable de purifier le paranitrophénol par extraction dans l'éther; les impuretés minérales ne s'y dissolvent pas, ce qui permet de les séparer. On élimine ensuite l'éther par distillation. Après purification, le point de fusion trouvé (111° C) est voisin de celui du produit pur (113,9° C).

Thiocyanate de sodium

Le thiocyanate de sodium est un solide déliquescent qui absorbe facilement l'eau. D'autre part, certains fabricants de produits chimiques le livrent cristallisé avec deux molécules d'eau sans que cela soit spécifié. Il convient donc de doser la teneur exacte en thiocyanate. Pour cela, une méthode volumétrique peut être employée. Elle consiste à précipiter les ions SCN^- sous forme de thiocyanate d'argent.

La solution de thiocyanate à doser est placée dans la burette et on la fait tomber goutte à goutte dans une fiole contenant une prise connue de nitrate d'argent titré, quelques gouttes d'acide nitrique et de l'alun ferrique. Lorsque tout le nitrate d'argent est neutralisé, les ions Fe^{3+} donnent une coloration rouge avec les ions SCN^-.



Point d'ébullition du p. nitrophénol en fonction de la pression

ETUDE DU SYSTEME DE SOLVANTS SANS POLYMERE

Afin de connaître la composition effective des phases, nous avons cherché à représenter graphiquement les solubilités réciproques des différents constituants. Nous avons adopté une représentation ternaire en considérant comme un corps pur une solution aqueuse de thiocyanate de sodium de pourcentage donné. Seule cette approximation nous permettait de représenter le système sur un diagramme triangulaire ; elle nécessitait par contre d'établir autant de diagrammes que de solutions de thiocyanate expérimentées.

Nous avons ainsi mis en évidence (Fig. 2) trois domaines limités par des "courbes d'équilibre" :

- domaine à deux phases liquides non miscibles
- domaine à une seule phase liquide homogène
- domaine à une phase liquide + une phase solide

A) PRINCIPES GENERAUX DES MELANGES TERNAIRES

1. Lorsqu'on se place dans le domaine à deux phases liquides non miscibles, un mélange de composition globale A se répartit en deux couches de compositions a et a'. Ces dernières ne sont déterminées que par l'analyse chimique de leurs constituants.

   Les points a, a', A sont alignés et la droite aa' est appelée "diamètre rectiligne".

   Par la suite, nous désignerons par :

   Phase lourde : la phase de composition a, la plus riche en thiocyanate et en général la plus dense (sauf pour des solutions aqueuses à faible concentration de thiocyanate que nous n'avons jamais utilisées).

Phase légère : la phase de composition a', la moins riche en thiocyanate, mais par contre la plus riche en nitrométhane et paranitrophénol.

2. Il existe un point P que nous désignerons par "point nodal" où les deux phases ont la même composition.

3. La masse de phase lourde est proportionnelle à la longueur du segment Aa' et la masse de la phase légère à la longueur de Aa. On a ainsi la relation :

$$m \cdot \overline{aA} = m' \cdot \overline{Aa'}$$

m désignant la masse de phase lourde

m' désignant la masse de phase légère.

4. L'aspect général des diamètres rectilignes passant par les points de composition globale A, B, C est représenté par la Fig. 2.

B. ETUDE EXPERIMENTALE

1. Détermination des courbes d'équilibre

On réalise des mélanges de compositions aussi voisines que possible de celles des courbes d'équilibre, et de part et d'autre de ces courbes. On observe alors l'apparition de deux phases par la décantation de petites gouttelettes ou la présence d'un trouble, s'il s'agit de l'équilibre liquide-solide.

Le tableau I donne les proportions de chacun des constituants pour les points qui déterminent les courbes d'équilibre (Fig. 3).

2. Variation des diagrammes en fonction de la température

La Fig. 2 nous a montré que les trois domaines étaient distincts à la température de 70° C.

A la température ambiante (21° C), la Fig. 4 nous montre que les courbes liquide-liquide et liquide-solide se superposent. Dans cette région, nous avons évidemment deux phases liquides et une phase solide. Le diagramme liquide-liquide n'a pu être déterminé dans cette région (courbe en pointillés) car la présence de solide gêne considérablement la visibilité des deux phases. Toutefois, nous avons pu déterminer des points voisins de m et n, car le solide n'est pas en quantité suffisante pour gêner cette visibilité.

TABLEAU I

EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE

avec une solution aqueuse à 57,5 % de thiocyanate, à la température de 70° C

1 phase	% p. nitrophénol		10	18,4	23,6	26	26	25,4	24,1	10,4	6
	% solut. NaSCN	73,8	70	52,4	39,2	28,2	24	26	19,4	7,3	3
	% nitrométhane	16,2	20	29,2	37,2	45,8	50	48,6	56,5	82,3	91
2 phases	% p. nitrophénol		9,8	18,2	23,2	25,3			23,5	9,2	3
	% solut. NaSCN	72,2	68,6	51,4	38,4	28,2			21	7,3	3,5
	% nitrométhane	17,8	21,6	30,4	38,4	46,5			55,5	83,5	93,5

avec une solution aqueuse à 57,5 % de thiocyanate
à la température ambiante (21° C)

1 phase	% p. nitrophénol		4,5	35	35	33,1	28,5	21	8
	% solut. NaSCN	90	8,5	35	30	24,2	17	9	2
	% nitrométhane	10	10,5	30	35	42,7	54,5	70	90
2 phases	% p. nitrophénol		6	34	34,5	32,3	27	19,5	10
	% solut. NaSCN	88,5	82,5	36	31	26	18	10,5	5
	% nitrométhane	11,5	11,5	30	34,5	41,7	55	70	90

+ 1 phase solide

avec une solution aqueuse à 48 % de thiocyanate, à la température de 70° C

1 phase	% p. nitrophénol		15,4	25	28,8	29,9	26	16
	% solut. NaSCN	83	62,2	45	33,6	25,8	19	9
	% nitrométhane	17	22,4	30	37,8	44,3	55	75
2 phases	% p. nitrophénol		15,2	24,7	28,4	29	25,7	15,8
	% solut. NaSCN	82,4	61,6	44,5	33,2	26	20	10,1
	% nitrométhane	17,6	23,2	30,8	38,4	45	54,3	74,1

TABLEAU I

EQUILIBRE SOLIDE - LIQUIDE

avec une solution aqueuse à 57,5 % de thiocyanate, à la température de 70° C

hase	% p. nitrophénol	5,5	10	30,6	32,5	45	56	60,5	73	76,5	70,1	59,5
	% solut. NaSCN	94,5	87	59,6	58	47,8	41,3	39,5	27	13,7	6,3	59,5
	% nitrométhane		3	9,8	9,5	7,2	2,7			9,8	23,6	40,5
hase uide se ide	% p. nitrophénol	6,5	20	28	33,4	44	54,7	62	75,5	78	69,5	60,6
	% solut. NaSCN	93,5	75	64	57,2	49	42,7	38	24,5	12	4,5	
	% nitrométhane		5	8	9,4	7	2,6			10	26	39,4

avec une solution aqueuse à 57,5 % de thiocyanate
à la température ambiante (21° C)

		2 phases liquides										
hase 2 ses uides	% p. nitrophénol		6,0	10	23,8	28,7	36,6	43	46,3	47,3	40	25,6
	% solut. NaSCN		81,0	70	47,6	43,1	38,4	34	29	19,8	6	1,4
	% nitrométhane		13,0	20	28,6	28,2	25	23	24,7	32,9	54	73
hase + hase ou hases uides	% p. nitrophénol	1	6	9,7	24,2	30	35,8	41,8	47,1	48,5	40	20
	% solut. NaSCN	99	82,5	70,8	48,4	42	39,8	35,8	29,4	17,9	5	
	% nitrométhane		11,5	19,5	27,4	28	24,4	22,4	23,5	33,6	55	80
			2 phases liq. + 1 phase sol.									

avec une solution aqueuse à 48 % de thiocyanate, à la température de 70° C

hase	% p. nitrophénol	14	31	38,2	54	78,5	80	78,5	70
	% solut. NaSCN	86	66	59,8	46	21,5	15	8	
	% nitrométhane		3	2			5	13,5	30
hase + hase ide	% p. nitrophénol	15,1	31,4	37,5	52,7	80	81	79	71
	% solut. NaSCN	84,9	66,6	60,5	47,3	20	14,3	6	
	% nitrométhane		2	2			4,7	15	29

3. Variation des diagrammes en fonction de la concentration en thiocyanate

Nous avons répété cette étude avec une solution aqueuse de thiocyanate à 48 % au lieu de 57,5 %. Nous constatons un agrandissement du domaine à deux phases non miscibles (Fig. 5).

4. Détermination des diamètres rectilignes et du point nodal P

Lorsqu'on a un mélange de deux phases non miscibles (voir Fig. 2), la composition de chacune des phases est donnée par les points a et a'. Ce sont ces points que nous cherchons à déterminer. Puisque nous connaissons la position des courbes d'équilibre, il suffit de doser systématiquement l'un des quatre constituants.

Dosage du nitrométhane

Dans le mélange envisagé, il ne semble pas possible de doser individuellement le nitrométhane. En effet, le groupement NO_2, le seul pouvant être titré, se retrouve également dans le paranitrophénol. On ne peut donc procéder que par différence, en déterminant le pourcentage de paranitrophénol par une autre méthode.

Dosage du paranitrophénol

Deux méthodes :

a) par bromuration (85) : on fait agir le mélange bromure-bromate en excès sur le paranitrophénol. Après agitation d'environ une demi-heure, le brome formé se fixe sur le noyau phénolique (2 atomes de brome par molécule de $O_2N\text{-}C_6H_4\text{-}OH$). On dose ensuite l'excès de brome en ajoutant une solution d'iodure de potassium; l'iode libéré est titré par le thiosulfate. Cette méthode ne nous a permis d'effectuer des dosages qu'à 5 % près.

b) Titration de l'acidité du paranitrophénol : BECKETT et TINLEY (83) en donnent le principe :
Le paranitrophénol dissous dans le diméthylformamide est neutralisé par le méthoxyde de potassium 0,1 N.

$$O_2N\text{-}C_6H_4\text{-}OH + CH_3OK \rightarrow O_2N\text{-}C_6H_4\text{-}OK + CH_3OH$$

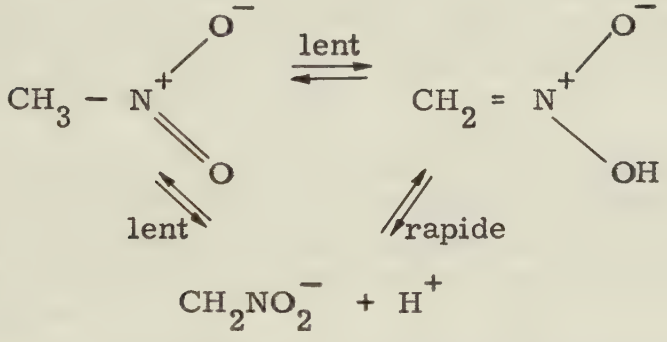
Le méthoxyde de potassium est préparé de la façon suivante :

On dissout environ 4 grammes de potassium dans un mélange de 50 ml de méthanol pur et 40 ml de benzène anhydre. La solution devient trouble, on ajoute du méthanol jusqu'à ce qu'elle devienne limpide, puis du benzène jusqu'à turbidité, enfin du méthanol pour éclaircir à nouveau la solution et ainsi de suite..... jusqu'à 1 litre. De cette sorte, il y a juste la quantité minimum de méthanol pour que la solution soit limpide; une trop grande quantité d'alcool gêne dans de tels dosages. Ensuite, on étalonne le méthoxyde de potassium par l'acide benzoïque en présence de bleu de thymol :

$$C_6H_5 - COOH + CH_3OK \rightarrow C_6H_5 - COOK + CH_3OH$$

Le dosage du paranitrophénol peut se faire colorimétriquement avec l'indicateur précédent mais il est préférable d'opérer potentiométriquement, le point d'équivalence s'évalue ainsi avec plus de précision.

Cependant, dans notre mélange, il se trouve du nitrométhane. On lui attribue généralement un caractère acide (84)



$$CH_2NO_2^- + H^+$$

Mais il semble que les vitesses de formation des ions H^+ soient beaucoup trop lentes par rapport à celles des ions H^+ du paranitrophénol. Ainsi, nous n'avons jamais observé de brusques variations du potentiel en "neutralisant" le nitrométhane par le méthoxyde de potassium; de plus, avec des solutions étalons contenant du paranitrophénol et du nitrométhane, le point de neutralisation mesuré correspond uniquement à la quantité de paranitrophénol introduite.

Dosage du thiocyanate de sodium

Nous pouvons employer la méthode indiquée p. 14 : précipitation des ions SCN^- sous forme de thiocyanate d'argent.

Dosage de l'eau

Le plus simple est d'utiliser le réactif de KARL FISCHER (85) :

$$I_2 + SO_2 + 2\,H_2O \rightarrow 4\,H^+ + SO_4^{2-} + 2\,I^-$$

En fait, on dissout la substance dans le méthanol et l'acidité est neutralisée par la pyridine; la réaction globale est donc :

$$I_2 + SO_2 + 3\,C_5H_5N + CH_3OH + H_2O \rightarrow C_5H_5-NH^+SO_4CH_3^- + 2\,I^- + 2\,C_5H_5NH^+$$

La fin du dosage est mise en évidence par un dispositif ampérométrique.

Application de ces dosages

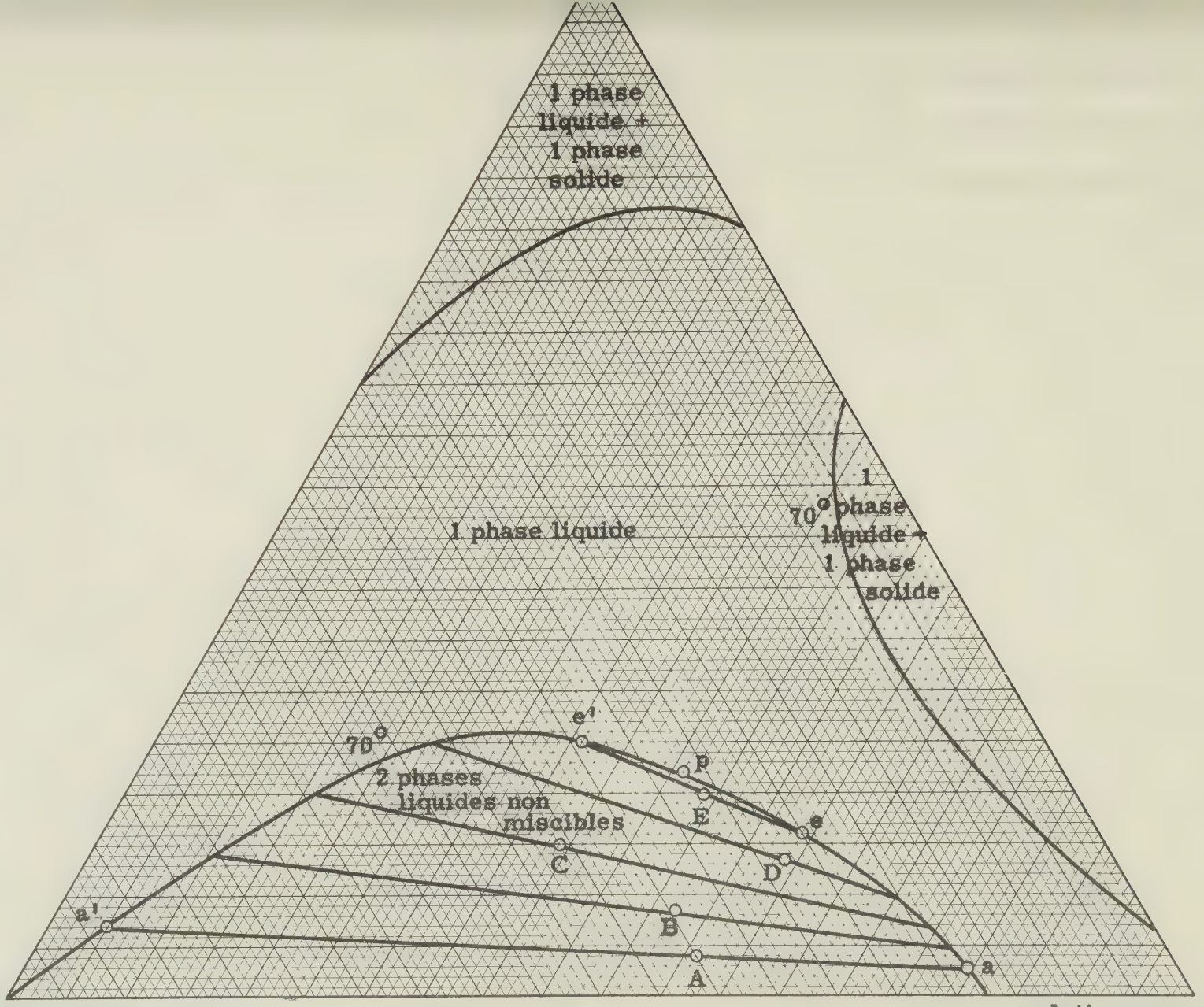
Afin de pouvoir représenter notre système de solvants sur un diagramme triangulaire, nous avons admis (p. 16) que la solution de thiocyanate de sodium se comportait comme un corps pur. Cela revient à supposer que le pourcentage de NaSCN de la solution aqueuse reste le même dans les deux phases.

Pour savoir si cette hypothèse peut être retenue, nous avons pris le mélange A (Fig. 10, p. 47) utilisé lors du fractionnement (p. 40). Ce mélange dont la solution aqueuse titre 38 % de thiocyanate, donne deux phases. Le dosage des constituants dans chacune des phases nous a donné des rapports

$$\frac{\text{NaSCN}}{\text{NaSCN + eau}}$$

de 36,2 % pour la phase légère, et
de 38,6 % pour la phase lourde.

Nous constatons donc que la solution de thiocyanate ne se comporte pas exactement comme un corps pur. Mais l'approximation est assez bonne et, en tous cas, suffisante pour représenter le système de solvants sur un diagramme ternaire.



nitrométhane

solution aqueuse à 57,5 % de NaSCN

Fig. 2

Ensemble d'équilibre du système de solvants

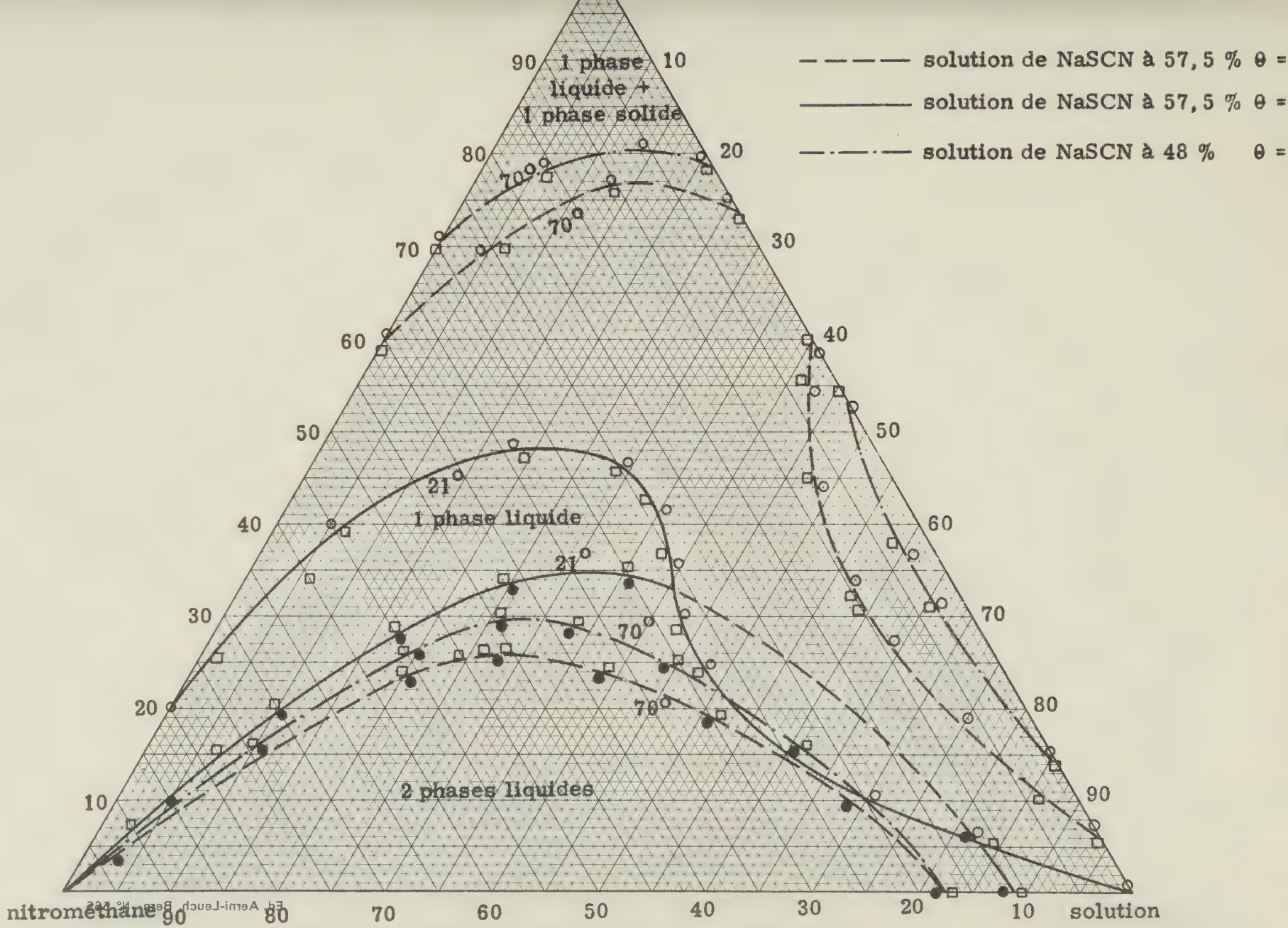


Fig. 3 Détermination des courbes d'équilibre

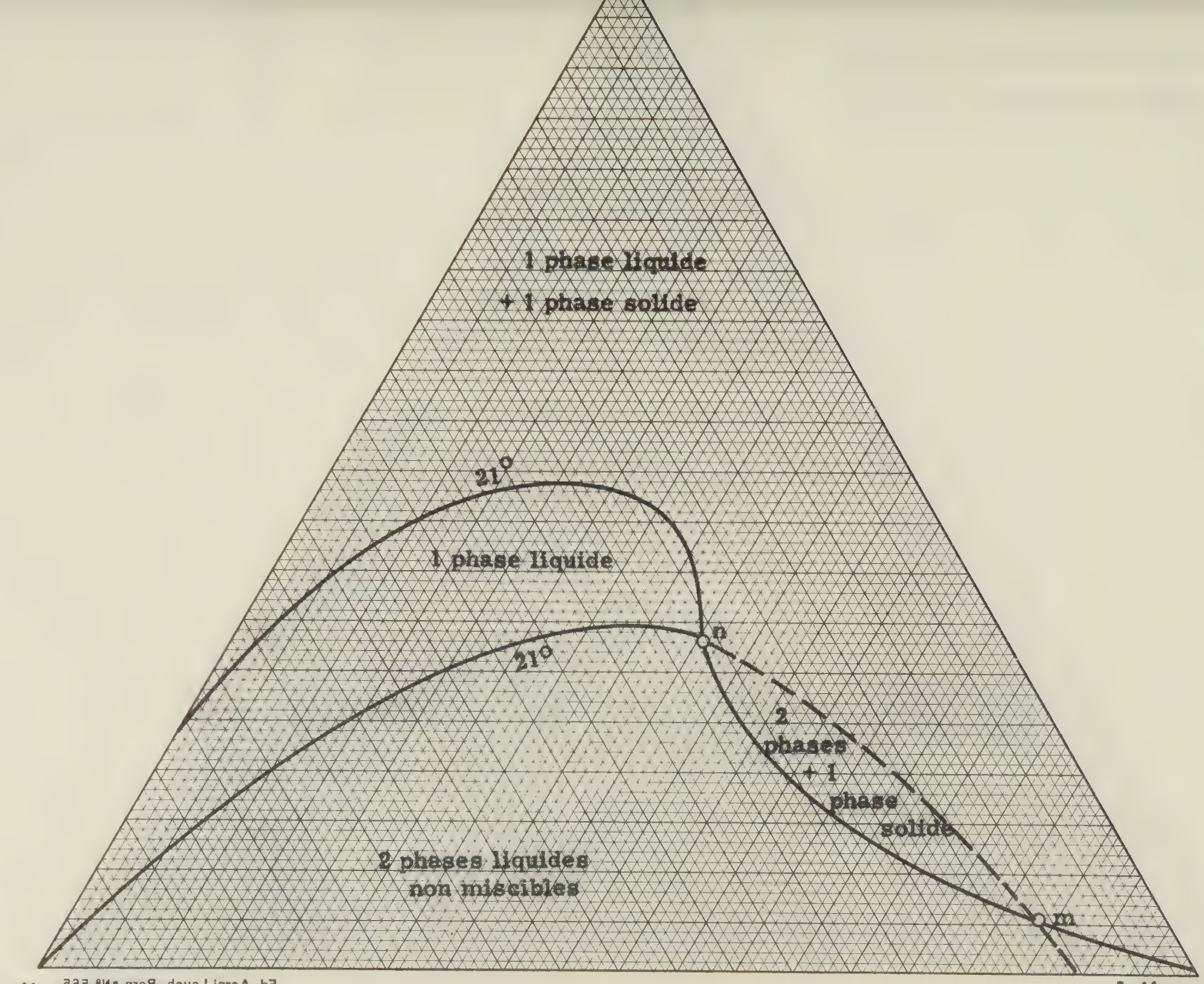


Fig. 4 Variation des diagrammes en fonction de la température

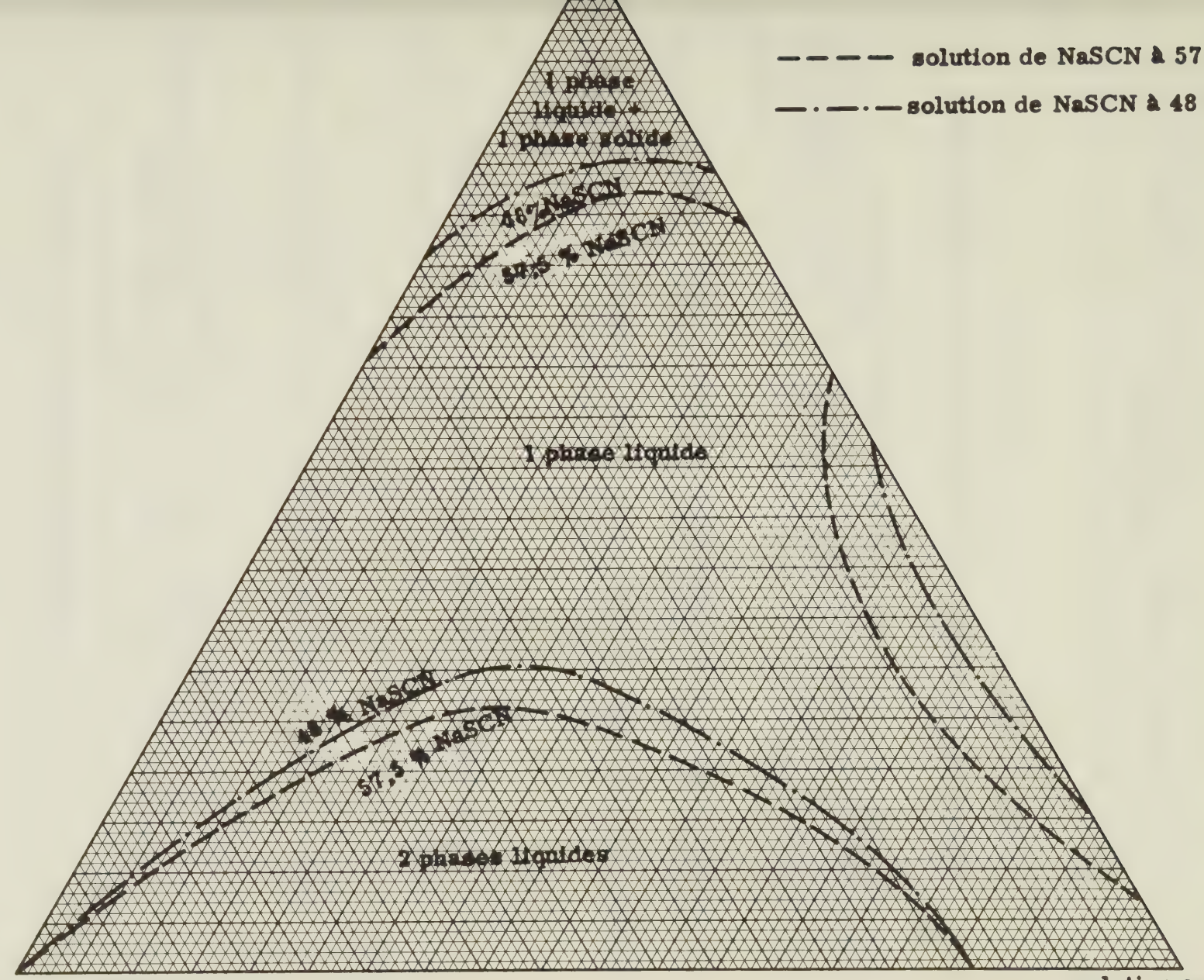


Fig. 5 Variation des diagrammes en fonction de la concentration en thiocyanate

INTRODUCTION DU POLYMERE DANS LE SYSTEME DE SOLVANTS

I. MODIFICATION DES COURBES DU DIAGRAMME TERNAIRE

Si on dissout une certaine quantité de polymère dans notre système de solvants non miscibles, on constate que les rapports volumétriques des deux phases changent. Les courbes d'équilibre sont également modifiées et l'on obtient des diagrammes différents de ceux établis en l'absence de polymère.

Les expériences ont été réalisées avec 1 % de polyacrylonitrile (isopolymère qui nous a été aimablement fourni par la Société Crylor).

Le tableau suivant donne les proportions de chacun des constituants pour les points qui déterminent les courbes d'équilibre (Fig. 6).

Equilibre liquide - liquide en présence de 1 % de polymère

avec une solution aqueuse à 48 % de thiocyanate, à la température de 70° C

1 phase	p. nitrophénol %		20	16,2	23	28,6	31,8	29,2*	30,2*	17*
	solut. NaSCN %	80	50	56,8	44	32,8	19,2	12,3	13,1	
	nitrométhane %	20	30	17	33	38,6	49	58,5	56	
2 phases	p. nitrophénol %			17,8	23	27,8	31,4	28,9*		16,8*
	solut. NaSCN %	80,5		53	42	33,2	19,1	13,3		1,2
	nitrométhane %	19,5		29,2	35	39	49,5	57,8		82

* contient aussi du polymère non dissous.

Dans la région gauche du diagramme (Fig. 6), une partie du polymère se dissout soit dans le système à une phase, soit dans le système à deux phases, mais tout le polymère n'est pas entièrement soluble. Il existe une courbe qui délimite la région de non solubilité.

Courbe d'équilibre polymère soluble - polymère insoluble

avec 1 % de polymère dans des solutions à 48 % de thiocyanate (Fig. 6)

polymère dissous	% p. nitrophénol		10	20	26	30	33	34
	% solut. NaSCN	39	36	31	26	22	10	
	% nitrométhane	61	54	49	48	48	57	66
polymère non dissous	% p. nitrophénol		10	20	25	30	32	33
	% solut. NaSCN	38	35	30	25	20	10	
	% nitrométhane	62	55	50	50	50	58	67
			2 phases				1 phase	

Quand il existe deux phases, le polymère peut être entièrement dissous dans la phase lourde mais pas dans la phase légère où il se trouve à l'état colloïdal. La courbe que nous avons déterminée correspond à la limite de la solubilité totale du polymère; dans ce cas, les deux couches liquides sont parfaitement limpides.

II. ETUDE DE LA REPARTITION DU POLYMERE ENTRE LES DEUX PHASES

Lorsque le polymère est dissous, il se répartit entre les deux phases non miscibles selon un certain coefficient de partage. Pour connaître la quantité de polymère qui est passée dans chacune des phases, on les isole et on reprécipite le polymère par l'éthanol. Ensuite, on le filtre, on le lave à l'éthanol et à l'éther, puis on le fait bouillir dans l'eau (ce qui élimine les dernières traces de paranitrophénol). Ensuite, le polymère est séché, pesé et on mesure la viscosité spécifique de sa solution à 0, 2 % dans le DMF (à la température de 25° C).

Nous avons réalisé un certain nombre de mélanges en faisant varier la concentration en thiocyanate, le rapport volumétrique des phases et la température.

Sur le tableau II, qui rassemble les résultats expérimentaux, on peut faire les observations suivantes :

1. Le polymère extrait de la phase légère a une viscosité différente de celui extrait de la phase lourde, d'où un effet de fractionnement. En général, c'est la phase la moins solvante - c'est-à-dire celle dont la concentration en polymère est la plus faible - qui extrait les bas poids moléculaires.

   Cependant, nous notons une exception à cette règle pour tous les mélanges dont la solution aqueuse est à 40,3 % de NaSCN. Par la suite, nous qualifierons ces essais "d'anormaux" car il est tout à fait illogique de penser que la phase la moins solvante puisse extraire de préférence les hauts poids moléculaires. Nous reviendrons par la suite sur cette anomalie.

2. Le pourcentage de polymère extrait par chacune des phases dépend :

   - de leur rapport volumétrique
   - de la concentration en thiocyanate.

   La Fig. 7 nous montre l'influence de ces deux facteurs; en particulier, pour des concentrations en NaSCN inférieures à 40 %, c'est la phase légère qui est la plus solvante.

3. La température optimum pour que les deux couches liquides décantent rapidement tout en extrayant suffisamment de polymère est 70° C.

III. ETUDE DES CAS ANORMAUX

Nous avons étudié ces cas particuliers avec beaucoup d'attention car certains auteurs (97) (98) (99) pensent que le polyacrylonitrile pourrait contenir non seulement des molécules linéaires mais aussi des molécules ramifiées ou associées entre elles par liaisons hydrogène. Autrement dit, s'il y a deux types de macromolécules et si on arrive à les séparer dans certaines conditions de solubilité, il est évident que la viscosité mesurée ne sera plus fonction du poids moléculaire.

En effet, la viscosité dépend de la forme des molécules : ainsi, une molécule pelotonnée peut présenter dans le viscosimètre la même surface efficace s'opposant à l'écoulement du liquide qu'une molécule linéaire de poids moléculaire différent.

Autrement dit, dans nos essais, si l'une des phases dissout de préférence les molécules ramifiées ou associées, et l'autre phase les molécules linéaires, il n'est pas impossible que nous trouvions dans la phase la moins solvante un polymère dont la viscosité soit la plus élevée.

Certains auteurs (100) (101) (102) (103) (108) ont d'ailleurs essayé de déceler la présence de molécules branchées par des mesures de viscosité; l'un d'entre eux a prouvé que pour des molécules ramifiées, on observait une anomalie dans les variations de la viscosité réduite en fonction de la concentration et la courbe représentative ne serait plus une droite mais présenterait un maximum aux très faibles concentrations.

Nous avons donc établi cette courbe dans le cas des essais anormaux. Nous avons opéré à deux températures en prenant le diméthylformamide comme solvant. La Fig. 8 montre les résultats obtenus. Nous constatons qu'ils ne présentent aucune anomalie. Nous avons alors pensé que l'équilibre de partage du polymère est long à atteindre quand les 2 phases ont des pouvoirs solvants proches (ce qui est le cas ici). Comme vérification, nous avons fait deux séries d'essais : la 1ère série en isolant immédiatement chacune des couches liquides après décantation; la 2ème série en agitant au préalable pendant 6 heures. Nous avons trouvé que les essais sans agitation étaient "anormaux" et les autres "normaux". La même opération a été faite avec des phases dont les pouvoirs solvants sont nettement différents, c'est-à-dire lorsque le polymère se répartit en plus forte concentration dans l'une des phases. Nous n'avons trouvé aucune différence avant et après agitation.

On peut donc en conclure que l'équilibre de partage du polymère entre les 2 phases est rapide si celles-ci ont des pouvoirs solvants très disproportionnés; il est très lent dans le cas contraire.

Essais	Composition du mélange initial				% polymère introduit	température °C	% polymère		rapport des phases		η_{sp} 25°C 0,2 % phase légère	η_{sp} 25°C 0,2 % phase lourde *)
	% p. nitro	% NaSCN	% eau	% nitrom			dans phase légère	dans phase lourde	% phase légère	% phase lourde		
1	21	17,3	27,7 (38,4%)	34	1	70	93,6	6,4	65	35	0,293	0,110
2	15	21,1	33,9 (38,4%)	30	1	70	89	11	34	66	0,320	0,120
3	10	25	40 (38,4%)	25	1	70	78,1	21,9	12,6	87,4	0,335	0,132
4	8	26,1	41,9 (38,4%)	24	1	70	67,7	32,3	8,2	91,8	0,345	0,145
5	15	21,65	33,35 (39,4%)	30	1	70	64,1	35,9	30	70	0,352	0,160
6	13	23,2	35,8 (39,4%)	28	1	70	58,8	41,2	21,2	78,8	0,372	0,180
7	11	24,8	38,2 (39,4%)	26	1	70	53,5	46,5	13,1	86,9	0,387	0,200
8	10	25,6	39,4 (39,4%)	25	1	70	29,8	70,2	7,8	92,2	0,377	0,212
9	9	26,3	40,3 (39,4%)	24,5	1	70	8,9	91,1	6,1	93,9	0,470	0,239
10	17,8	21,1	31,3 (40,3%)	29,8	0,9	65	65	35	42	58	0,350	0,150
11	21	18,15	26,85 (40,3%)	34	1	70	34	66	48	52	0,295	0,195
12	15	22,2	32,8 (40,3%)	30	1	70	4,85	95,15	25	75	0,310	0,275
13	28	13,4	17,6 (43,2%)	41	1	70	58,4	41,6	93,8	6,2	0,265	0,305
14	21	21,6	23,4 (48 %)	34	1	70	4	96	57	43	0,105	0,285
15	24,2	18,5	20,1 (48 %)	37,2	0,545	70	11,3	88,7	86,5	13,5	0,125	0,300
16	26	16,8	18,2 (48 %)	39	0,46	70	14	86	90	10	0,130	0,305

*) $\eta_{sp}^{25^\circ C}_{0,2\ \%}$ du polymère initial : 0,284

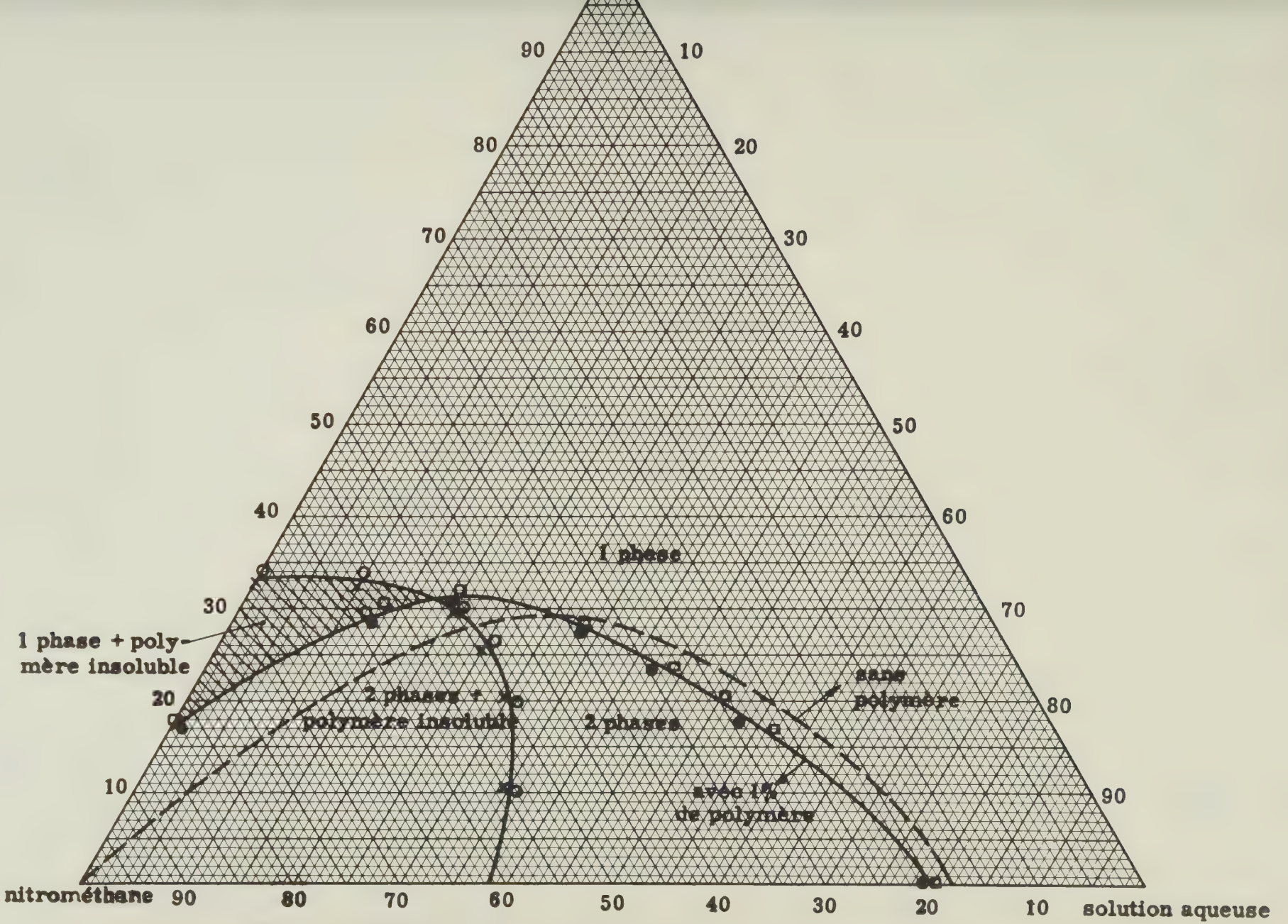


Fig. 6 Modification des courbes d'équilibre en présence de polymères

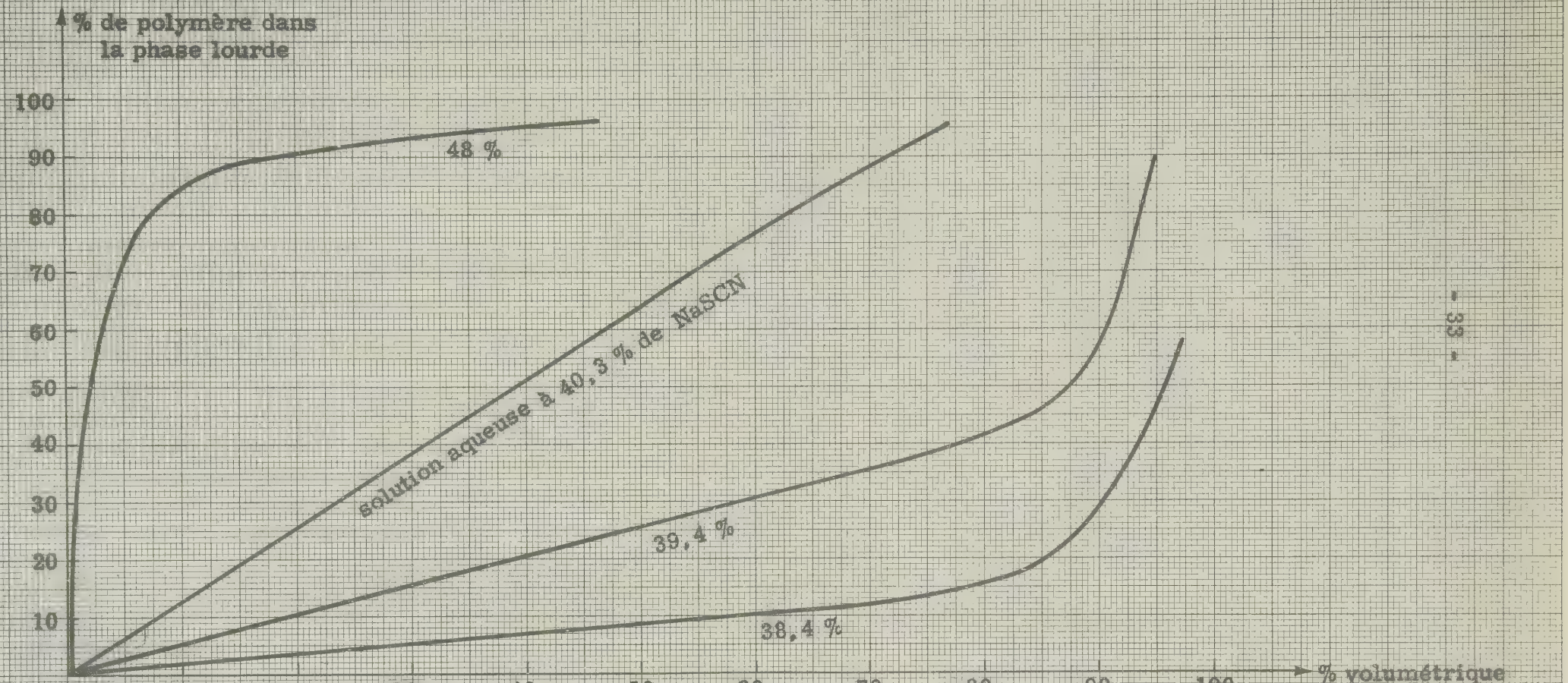

% de polymère dans la phase lourde
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
48 %
solution aqueuse à 40,3 % de NaSCN
39,4 %
38,4 %
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
% volumétrique de phase lourde
θ = 70° C

Fig. 7

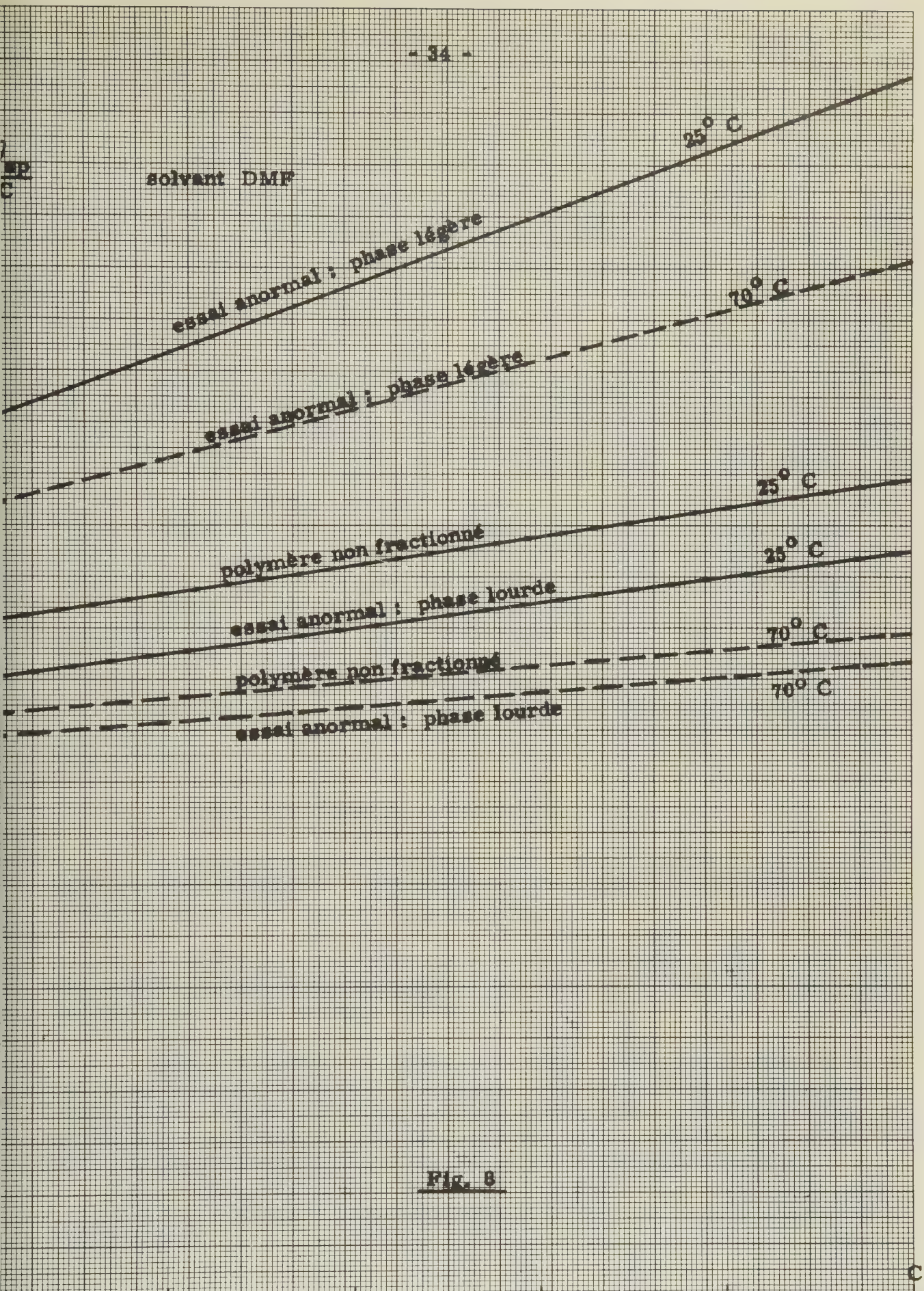

solvant DMF
25° C
essai anormal : phase légère
70° C
essai anormal : phase légère
25° C
polymère non fractionné
25° C
essai anormal : phase lourde
70° C
polymère non fractionné
70° C
essai anormal : phase lourde
C
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5%

Fig. 8

PRINCIPE DU FRACTIONNEMENT

L'étude de la répartition du polymère nous a montré que la phase la moins solvante dissolvait les bas poids moléculaires et qu'il était possible de modifier le pouvoir solvant de chacune des phases en faisant varier essentiellement la concentration de la solution aqueuse de thiocyanate.

A partir de ces données, il devient possible de fractionner un polymère, c'est-à-dire de séparer les différentes grandeurs moléculaires. Pour cela, il suffit de préparer un système dont l'une des phases est très peu solvante; elle dissout ainsi les bas poids moléculaires; on l'élimine et on la remplace par une phase un peu plus solvante capable d'extraire des poids moléculaires un peu plus élevés et ainsi de suite... Généralement, de telles extractions sont réalisées dans l'appareil de CRAIG (70) (71) (72) (73); mais celui-ci ne permet pas d'opérer en continu ; aussi, avons-nous utilisé un autre système où l'une des phases est éliminée automatiquement et remplacée par une solution dont le pouvoir solvant a été augmenté.

Il existe deux façons de procéder :

- ou bien maintenir la plus grande partie du polymère dans la phase légère et soutirer la phase lourde. Pour cela, on opère avec des solutions aqueuses à environ 38 % de NaSCN,

- ou bien, au contraire, dans le cas des solutions aqueuses à plus de 48 % de NaSCN, la majeure partie du polymère se trouve dans la phase lourde et on soutire la phase légère.

Avec nos solvants, le premier procédé semble préférable; en effet, nous faisons ainsi une plus grande consommation de phase lourde qui contient essentiellement de l'eau et du thiocyanate, produits faciles à utiliser et relativement peu coûteux; alors que le contraire consommerait surtout du paranitrophénol qu'il faudrait purifier au préalable.

C'est pour cette raison que nous avons réalisé l'extraction par la phase lourde.

DESCRIPTION DE L'APPAREIL

L'appareil (Fig. 9) se compose de trois parties :

- une colonne de fractionnement (A) où l'on place le système de deux solvants non miscibles. Le polymère se trouve surtout dans la phase légère,

- un mélangeur (B) avec agitateur magnétique. Il contient une phase extractive ayant une composition voisine de celle de la phase lourde contenue dans la colonne à fractionnement, mais avec une concentration déterminée en NaSCN,

- un réservoir (C) avec un dispositif de régulation permettant un écoulement constant du liquide malgré l'abaissement de son niveau au cours du fractionnement. Il est rempli de la même phase extractive que le mélangeur (B) mais avec une concentration en NaSCN supérieure; on établit ainsi un gradient de concentration en thiocyanate, ce qui permet de modifier régulièrement le pouvoir solvant de la phase extractive.

Un collecteur de fractions permet de recueillir la solution contenant le polymère, lequel est directement précipité dans les tubes à essais du collecteur par de l'éthanol.

Un entonnoir chauffant, empêchant la cristallisation du paranitrophénol sert d'intermédiaire entre l'appareil et la cellule photo-électrique du collecteur.

En outre, une pompe de circulation d'eau permet de maintenir la température de l'appareil à 70° C.

Remarques

1. Les robinets R_3 et R_5 servent comme entrée d'air. En effet, si au cours du fractionnement on est obligé de séparer les différents organes de l'appareil, il est nécessaire de faire rentrer l'air dans les espaces libres car il se produit un certain vide dû à l'abaissement du niveau du liquide.

2. Les orifices de sortie de chacune des parties de l'appareil ont un diamètre d'environ 4 à 5 dixièmes de millimètre. Ces dimensions ne doivent pas être dépassées, sinon l'air contenu dans les espaces libres s'échapperait par ces orifices et le niveau du liquide dans la colonne à fractionnement monterait. De cette façon seul le liquide passe.
   Pour éviter l'obstruction de ces trous :
   - la phase extractive est filtrée à chaud,
   - des petits tampons de laine de verre, placés à l'intérieur de tubes étirés, assurent une filtration plus complète. Ils peuvent être facilement renouvelés s'ils sont montés comme indiqué sur le schéma.

3. Dans la colonne à fractionnement, pour avoir une plus grande surface de contact entre les deux phases, nous plaçons des billes de verre de 5 mm de diamètre, dépassant le niveau du liquide. De cette manière, la phase extractive s'infiltre correctement entre les billes. Il est difficile d'augmenter encore la surface de contact en prenant des billes de diamètre inférieur car il faut que les deux phases décantent assez rapidement.

4. Fonctionnement du dispositif de régulation

La figure ci-contre en montre le principe. En début d'opération, le robinet R_2 étant fermé, on aspire par R_1 jusqu'à ce que les premières bulles apparaissent en B. Puis on ferme R_1 ; l'appareil est alors prêt à fonctionner et l'on ouvre R_2.

La pression en B est alors la pression atmosphérique; au fur et à mesure que le liquide s'écoule, c'est-à-dire que la hauteur AB diminue, l'air rentre en B et compense ainsi la diminution de pression au-dessus du niveau A.

La pression qui provoque l'écoulement est donc constante quelle que soit la hauteur du liquide.

L'appareil est prévu pour fractionner 3 grammes de polymère en solution dans 300 grammes du mélange à deux phases non miscibles.

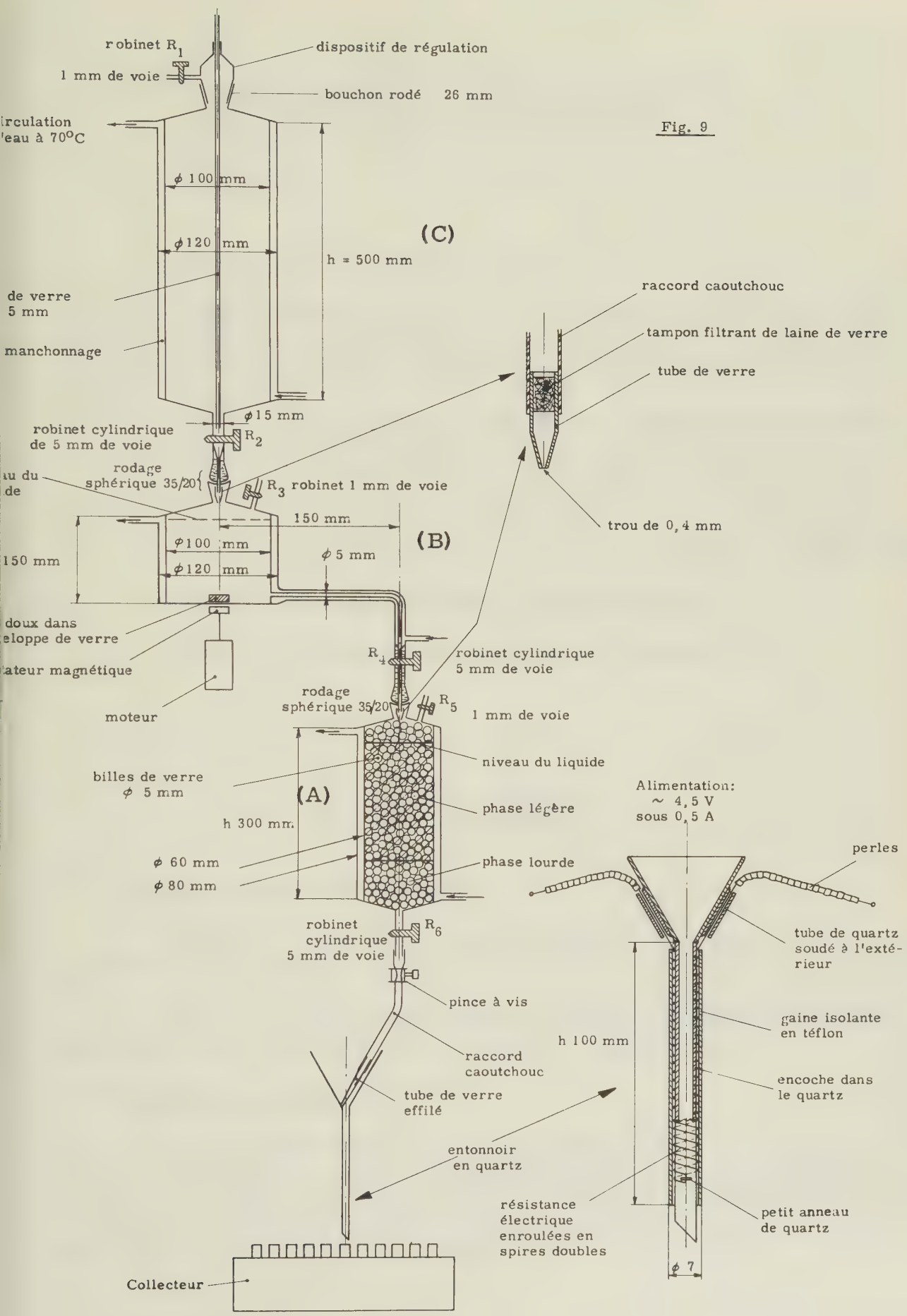

robinet R_1
1 mm de voie
dispositif de régulation
bouchon rodé 26 mm
irculation
'eau à 70°C
ϕ 100 mm
ϕ 120 mm
(C)
h = 500 mm
de verre
5 mm
manchonnage
ϕ 15 mm
robinet cylindrique
de 5 mm de voie
R_2
rodage
sphérique 35/20
R_3 robinet 1 mm de voie
150 mm
ϕ 100 mm
ϕ 120 mm
(B)
ϕ 5 mm
150 mm
doux dans
eloppe de verre
ateur magnétique
moteur
R_4
robinet cylindrique
5 mm de voie
rodage
sphérique 35/20
R_5
1 mm de voie
billes de verre
ϕ 5 mm
(A)
niveau du liquide
phase légère
h 300 mm
ϕ 60 mm
ϕ 80 mm
phase lourde
robinet
cylindrique
5 mm de voie
R_6
pince à vis
raccord
caoutchouc
tube de verre
effilé
entonnoir
en quartz
Collecteur
raccord caoutchouc
tampon filtrant de laine de verre
tube de verre
trou de 0,4 mm
Alimentation:
~ 4,5 V
sous 0,5 A
perles
tube de quartz
soudé à l'exté-
rieur
gaine isolante
en téflon
h 100 mm
encoche dans
le quartz
résistance
électrique
enroulées en
spires doubles
petit anneau
de quartz
ϕ 7

Fig. 9

REALISATION DU FRACTIONNEMENT

La succession des opérations est la suivante :

- Fractionnement proprement dit. Dans l'appareil décrit précédemment, le polyacrylonitrile se répartit entre les deux phases et l'on recueille le polymère contenu dans la phase lourde.

- Précipitation. Le polyacrylonitrile se trouve dans l'appareil à l'état dissous. On le précipite directement à sa sortie dans les tubes à essais du collecteur. Pour cela, on ajoute de l'alcool éthylique. Cet agent de précipitation convient particulièrement car le paranitrophénol, le nitrométhane et la solution aqueuse sont solubles dans cet alcool, le polyacrylonitrile précipite seul.

- Centrifugation du polymère, lavage et séchage.

- Mesure des masses moléculaires par viscosité.

I. FRACTIONNEMENT

1. Température de fractionnement

L'appareil comporte une double enveloppe dans laquelle circule un courant d'eau délivré par un thermostat à 70° C.

Cette température a été choisie pour que la décantation s'effectue convenablement et que le polymère se dissolve facilement.

2. Quantité de polymère

On ne peut guère dépasser la concentration de 1 % de polymère dans le système de solvants car la viscosité du milieu serait trop grande et par suite, la décantation trop longue. Ainsi, pour une concentration de 3 %, il faut environ 2 heures avant que les deux phases soient complètement décantées; pour 1 %, un quart d'heure suffit.

3. Solutions

- Appareil à fractionnement

Dans l'appareil à fractionnement, nous plaçons deux phases non miscibles.

Nous nous sommes arrangés pour qu'il y ait peu de phase lourde et pour que le polymère reste en proportion de 98 % dans la phase légère. Nous aurions pu mettre uniquement une phase nitrophénolique mais en début d'opération, elle se serait écoulée en entraînant du polymère non fractionné; de cette façon, il y a véritablement extraction par la solution aqueuse.

Pour préparer ce système de deux phases, nous réalisons le mélange de composition suivante :

300 g	p. nitrophénol	22 %	
	NaSCN	16 %	38 %
	eau	26 %	
	nitrométhane	36 %	

puis nous dissolvons 3 grammes de polymère.

Le point A (Fig. 10) dans le diagramme ternaire représente ce mélange. De cette sorte, nous obtenons un rapport volumétrique de 35 % de phase lourde; le polymère reste principalement dans la phase nitrophénolique.

- Mélangeur

Nous plaçons dans le mélangeur une solution de composition analogue à celle de la phase lourde qui se trouve dans la colonne à fractionnement. Elle est représentée par le point B dans le diagramme ternaire (Fig. 10) :

1200 g	p. nitrophénol	5 %	
	NaSCN	28,1 %	38 %
	eau	45,9 %	
	nitrométhane	21 %	

- Réservoir

Nous plaçons d'abord une solution de même composition que B mais dont le rapport

$$\frac{\text{NaSCN}}{\text{NaSCN + eau}}$$ a été augmenté.

Autrement dit, cette solution est représentée par le même point dans le diagramme ternaire, seule la concentration en thiocyanate a été modifiée. Ceci permet d'augmenter le pouvoir solvant de la phase extractive; en effet, le liquide du réservoir s'écoule goutte à goutte dans le mélangeur; il s'établit donc un gradient de concentration en NaSCN et la phase extractive qui arrive dans l'appareil à fractionnement peut extraire du polyacrylonitrile à poids moléculaires de plus en plus grands. La composition de ce liquide est la suivante :

4200 g	p. nitrophénol	5 %	
	NaSCN	28,9 %	39 %
	eau	45,1 %	
	nitrométhane	21 %	

Lorsque les 4200 g sont écoulés, nous enrichissons encore la solution en thiocyanate et nous réalisons successivement les mélanges suivants que nous plaçons dans le réservoir:

7800 g	p. nitrophénol	5 %	
	NaSCN	29,6 %	40 %
	eau	44,4 %	
	nitrométhane	21 %	

3600 g	p. nitrophénol	5 %	
	NaSCN	30,35 %	41 %
	eau	43,65 %	
	nitrométhane	21 %	

Ces solutions nous ont permis de fractionner 3 grammes de polyacrylonitrile (isopolymère : M_m viscosimétrique : 90.000). Les compositions des mélanges ont été déterminées par la connaissance des diagrammes ternaires et par un certain nombre de fractionnements dont l'efficacité nous a permis de déterminer les concentrations en thiocyanate à adopter.

Remarques :

a) La solution A que nous avons mise dans l'appareil à fractionnement contient du polymère; aussi le rapport des phases est-il déterminé par les segments AC et AB du diamètre rectiligne ABC correspondant au diagramme avec polymère (en traits pleins Fig. 10); mais la même solution sans polymère donnerait des rapports de phases proportionnels aux segments Aa' et Aa du diagramme sans polymère (en pointillés Fig. 10).

   Ce fait a été constaté expérimentalement : lorsqu'on introduit 1 % de polymère dans la solution A, le rapport volumétrique de la phase lourde est de 35 % au lieu de 40 % sans polymère.

b) La solution B, que nous plaçons dans le mélangeur et le réservoir donne en fait deux phases puisqu'elle ne contient pas de polymère et que la courbe d'équilibre correspondante est celle tracée en pointillés (Fig. 10); mais nous l'avons fait intentionnellement pour que la phase extractive soit bien saturée en paranitrophénol et nitrométhane; le petit volume de phase légère s'y trouvant ne gêne pas puisqu'il reste en surface.

   La véritable composition de la phase extractive est donc b, extrémité du diamètre rectiligne passant par B dans le diagramme en pointillés.

c) Nous aurions pu modifier d'une autre façon le pouvoir solvant de la phase extractive sans changer la concentration en NaSCN : en prenant un point B_1 tel que le pourcentage en paranitrophénol et en solution aqueuse de NaSCN soit augmenté. Nous avons effectivement essayé de le faire, mais nous avons constaté expérimentalement une brusque variation des phases dans la colonne à fractionnement et rapidement il ne restait plus qu'une solution homogène. Ceci peut s'expliquer par les diagrammes ternaires (Fig. 11) :

   Supposons que dans le mélangeur (contenance 1200 g) on place la solution B, et dans le réservoir la solution B_1. La phase extractive arrivant dans la colonne à fractionnement s'enrichit ainsi en paranitrophénol et solution aqueuse de NaSCN, son pouvoir solvant augmente donc.

Lorsque 1200 g de solution B_1 se seront écoulés, la phase extractive aura une composition représentée par B' (milieu de $\overline{BB_1}$). Ces 1200 g de phase extractive sont ajoutés aux 300 g de A; la relation des mélanges ternaires (p. 17) montre que le point A est venu en A', tel que $\overline{AA'} = 4/5\ \overline{AB'}$. Or, ce point A' se trouve bien dans la région à une phase homogène. Nous avons simplifié à l'extrême ce raisonnement car en fait l'évolution de B est continue entre B et B', donc A' se déplace sur une certaine courbe et non sur la droite AB'; mais cette démonstration nous donne une idée qualitative du phénomène.

Pour éviter cette variation rapide du rapport des phases, il faut donc prendre la composition invariable B car ainsi, une quantité infinie de solution B est nécessaire pour atteindre le domaine à une phase homogène.

d) Mais puisqu'en fait la phase extractive n'a pas la composition B mais b, on peut se demander si au cours du fractionnement la solution A n'atteindra pas le domaine à une phase homogène. Or, il n'en est rien car au fur et à mesure que le polymère est extrait, la courbe en traits pleins (Fig. 10) se rapproche de la courbe correspondant au système sans polymère; le point B se rapproche donc de b; par suite, on ne peut jamais atteindre le domaine à une seule phase.

4. Mode opératoire

- Les solutions sont d'abord chauffées à 70° C, puis filtrées.

- On place ensuite le système de deux phases non miscibles dans la colonne à fractionnement, puis on ajoute les billes préalablement chauffées. Une lampe infrarouge permet de porter à température convenable la sortie de l'appareil non manchonnée. Puis on laisse décanter les deux phases pendant environ une heure.

- Enfin, les liquides du réservoir et du mélangeur étant mis en place, on ouvre le robinet de sortie R_6 (Fig. 9); celui-ci règle, à lui seul, le débit de l'appareil. Le collecteur dont nous disposons peut contenir 269 tubes à essais de 25 cc; chaque goutte de liquide est "comptée" au moyen d'une cellule photo-électrique; compte tenu de la quantité d'alcool nécessaire à la précipitation du polymère, nous pouvons faire couler 350 gouttes par tube à intervalle de 0,5 seconde entre chaque goutte. Cette vitesse a été prévue pour que les 269 tubes à essais se remplissent en 15 heures, ce qui nous permet de laisser fonctionner l'appareil pendant la nuit (le réservoir a évidemment une contenance suffisante).

- Il est à noter que malgré la filtration de la phase extractive, il reste néanmoins des impuretés provenant du paranitrophénol; celles-ci finissent par obstruer les tampons de laine de verre qu'il est nécessaire de changer à chaque remplissage du réservoir.

- La durée totale du fractionnement est de 60 heures mais celui-ci est entièrement automatique contrairement à toutes les autres méthodes.

II. PRECIPITATION DU POLYMERE

Le polymère est directement précipité dans les tubes à essais du collecteur par de l'éthanol. Il est nécessaire de mettre au moins 8 cc d'alcool par tube de 25 cc, pour obtenir une bonne précipitation. De cette sorte, le polyacrylonitrile a un aspect floconneux; il est donc facile à isoler.

III. CENTRIFUGATION DU POLYMERE

Dans chaque tube à essais, il n'y a pas plus de 3 milligrammes de polymère; on groupe donc une cinquantaine de tubes qu'on centrifuge; on obtient ainsi environ 20 fractions de 150 mmg, ce qui est suffisant pour tracer la courbe de répartition du polymère. Bien entendu, on peut augmenter le nombre de fractions, ce qui constitue un avantage appréciable sur la méthode de précipitation fractionnée où la récupération du polymère est plus délicate et nécessite une certaine quantité de substance.

Le polyacrylonitrile centrifugé est mis en suspension dans de l'eau bouillante; on le filtre et on le lave ensuite à l'alcool et à l'éther; tous les solvants et en particulier le para nitrophénol sont ainsi éliminés. Enfin, le polymère est séché à 80° C.

IV. MESURE DES MASSES MOLECULAIRES

Nous avons effectué uniquement des mesures de viscosité spécifique au moyen du viscosimètre d'OSTWALD.

Rappelons quelques définitions :

- On appelle viscosité relative d'une substance, le rapport du temps d'écoulement de la substance au temps d'écoulement du solvant pur.

- La viscosité spécifique est donnée par la relation :

$$\underset{\text{viscosité spécifique}}{\eta_{sp}} = \underset{\text{viscosité relative}}{\eta_r} - 1$$

Dans le cas d'une substance macromoléculaire, on dissout le polymère dans un solvant, à une concentration déterminée (g/cm^3); on parlera ainsi de viscosité spécifique à 0,2 %, 0,5 % etc... Les viscosités dépendent beaucoup de la température; il est donc nécessaire de bien la préciser.

- La viscosité réduite est le rapport de la viscosité spécifique à la concentration. Si l'on établit la courbe de variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration, on obtient généralement une droite.

- L'ordonnée à l'origine de cette droite est appelée viscosité intrinsèque $[\eta]$.

Dans le cas d'une substance macromoléculaire, la viscosité intrinsèque est reliée à la masse moléculaire M de l'échantillon par la relation de MARK-HOUWINK :

$$[\eta] = K M^{\alpha}$$

K et α étant des constantes.

Pour le polyacrylonitrile, ces constantes ont été fort discutées (1) (4) (86) (87) (88) (89). La relation généralement adoptée, pour des poids moléculaires voisins des nôtres, est

$$[\eta] = 2,43 \cdot 10^{-4} \times M_{visc.}^{0,75} \qquad (90)$$

Donc, à partir de mesures de viscosités intrinsèques, on peut connaître le poids moléculaire de l'échantillon. Dans notre étude, nous utilisons les viscosités spécifiques à 0,2 % dans le diméthylformamide et à la température de 25° C. Ces mesures sont pour nous suffisantes car nous comparons entre elles les différentes fractions d'un même polymère; il n'était donc pas nécessaire de connaître les masses moléculaires qui d'ailleurs ne sont données qu'approximativement par la relation précédente.

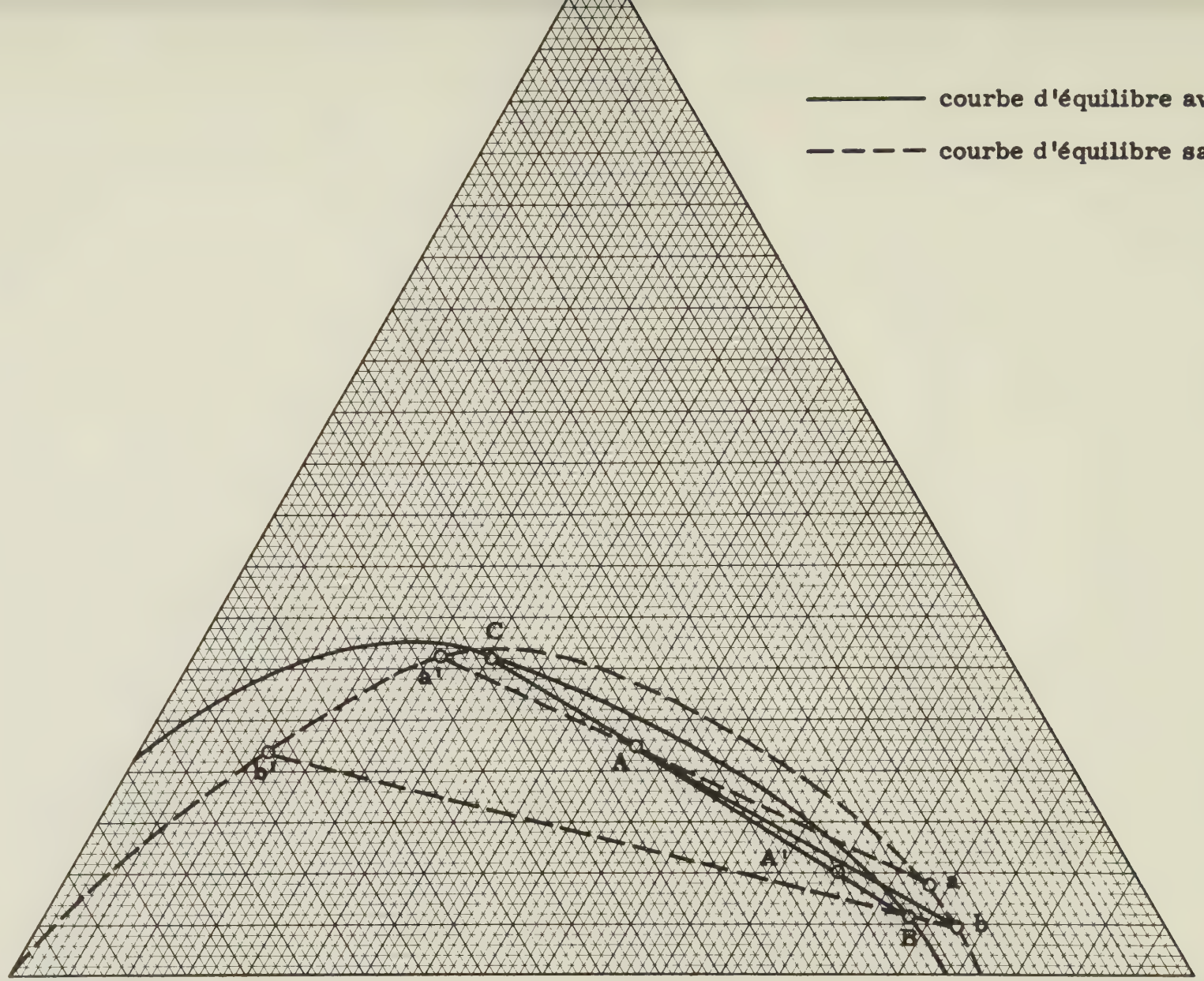


Fig. 10 Mélanges utilisés pour le fractionnement (70°C)

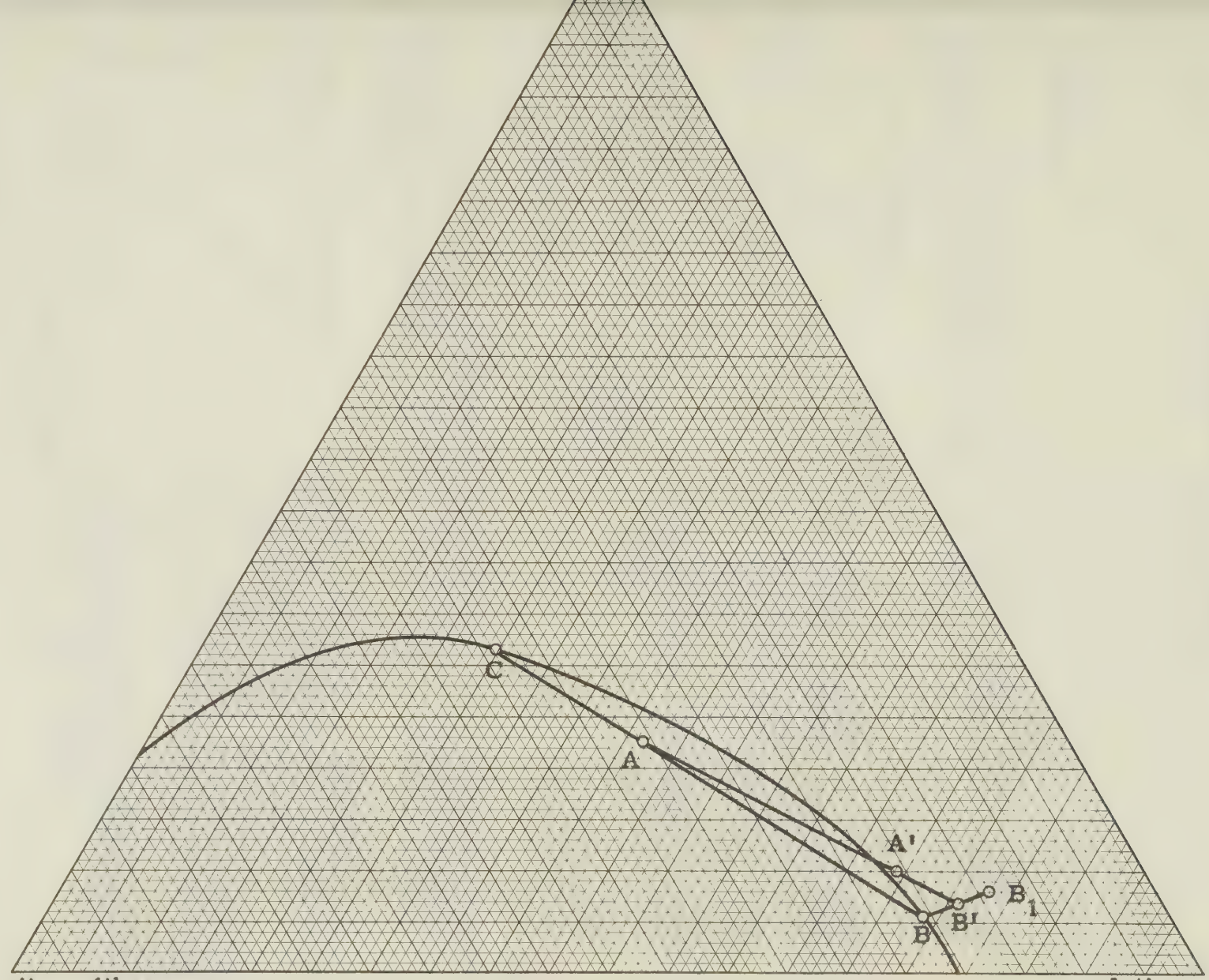


Fig. 11

INTERPRETATION DES MESURES EXPERIMENTALES
- COURBES DE REPARTITION -

Définitions

Lorsqu'une substance est polymérisée, elle n'est pas constituée par des macromolécules de longueurs égales mais par un ensemble de molécules de différents poids moléculaires.

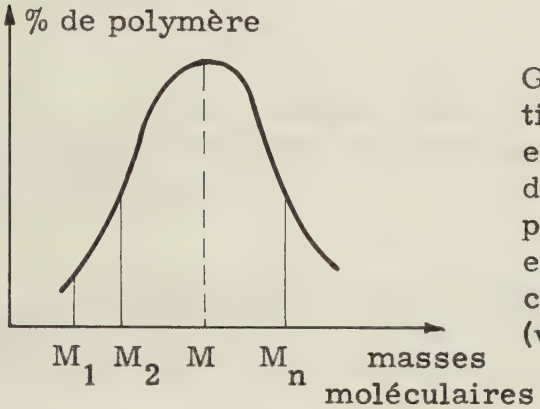


Fig. 12

Généralement, on obtient une distribution statistique dont la représentation est une courbe à maximum; c'est-à-dire qu'il y a un fort pourcentage de poids moléculaires de valeur moyenne M et un moindre pourcentage de poids moléculaires inférieurs et supérieurs à M. (voir Fig. 12)

Si maintenant on fractionne le polymère, c'est-à-dire si on sépare les molécules de poids moléculaires différents, on obtiendra un faible pourcentage de poids M_1 , M_2 , ... M_n , puis un fort pourcentage de poids M;

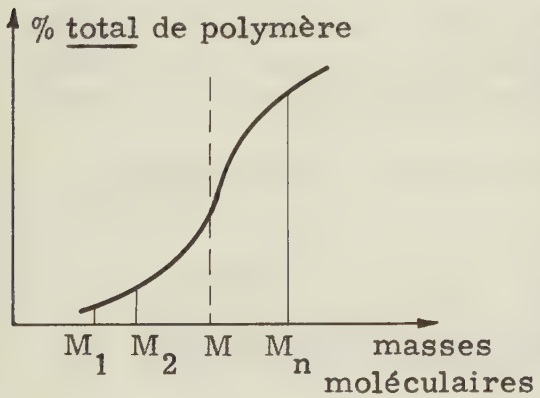


Fig. 13

en additionnant tous ces pourcentages et en les représentant en fonction de la masse moléculaire (voir Fig. 13), on obtiendra une courbe présentant un point d'inflexion. A ce point d'inflexion correspond le maximum de la courbe en cloche.
La première courbe est appelée "courbe différentielle de distribution" et la seconde "courbe intégrale".

Construction

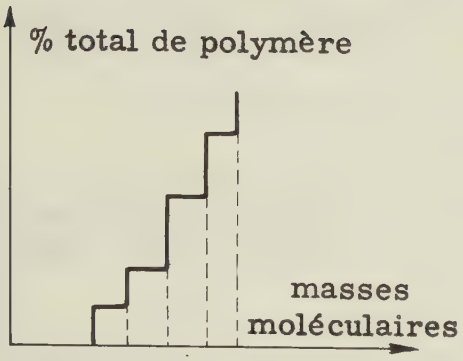


Fig. 14

Supposons que chaque fraction contienne uniquement des molécules de même poids moléculaire; on dit qu'elle est "monodispersée".
La représentation intégrale donnera donc une série de segments en forme "d'escaliers".

(voir Fig. 14)

- En fait, chaque fraction de poids moléculaire moyen M contient des poids moléculaires compris entre M + dM et M − dM; on dit qu'elle est "polydispersée".

A l'intérieur de chaque fraction, il existe donc une répartition de poids moléculaires dont la courbe différentielle est de forme analogue à celle du polymère non fractionné (courbe à maximum).

Par suite, il ne devient possible de tracer une courbe intégrale continue pour l'ensemble du polymère qu'en admettant un certain nombre d'hypothèses. Ainsi SCHULZ (91) suppose :

1. que chaque fraction ne possède pas de poids moléculaires en dehors de l'intervalle compris entre les poids moléculaires moyens des fractions voisines,

2. que 50 % en poids des molécules ont un degré de polymérisation inférieur au degré de polymérisation moyen mesuré, et 50 % un degré de polymérisation supérieur.

Pratiquement, cela revient à tracer la courbe intégrale de la façon suivante :

- en abscisse, on porte la masse moléculaire moyenne; elle nous est donnée par les mesures de viscosité. On peut d'ailleurs mettre directement la viscosité en abscisse.

- en ordonnée, on porte la somme : $I = m_1 + m_2 + m_3 + \ldots + \frac{m_n}{2}$

m_1 , m_2 , m_3 , ... m_n étant les masses de polymère recueillies dans les première , deuxième , troisième , et .....nième fractions.

C'est de cette façon que nous avons procédé.

L'inconvénient d'une telle représentation est qu'elle ne reproduit pas avec exactitude la partie correspondant au poids moléculaire le plus élevé dont la répartition est toujours dissymétrique.

Nous avons négligé cette erreur car nous cherchons uniquement à connaître la forme générale de la courbe de répartition.

ETUDE DETAILLEE DU FRACTIONNEMENT

I. QUANTITE DE POLYMERE EXTRAIT DANS CHAQUE TUBE A ESSAIS

Tous nos essais d'extraction ont comporté un minimum de 200 tubes et un maximum de 1200 tubes à essais.

Suivant le cas, on modifie la concentration en thiocyanate dans la phase extractive : si l'on prend une solution riche en NaSCN, on extrait davantage de polymère dans chaque tube; par contre, le fractionnement est moins sélectif et les fractions obtenues sont davantage polydispersées.

Ainsi, dans de très nombreux essais, nous avons constaté qu'il fallait utiliser une concentration en thiocyanate telle que la quantité de polymère extrait dans chaque tube ne dépasse pas en moyenne 3 milligrammes. A cette seule condition, nous obtenons de bons fractionnements. Le choix de la concentration en NaSCN à adopter est donc très délicat, en particulier le gradient (concentration/temps) que nous réalisons en cours d'opération doit être soigneusement contrôlé.

Malgré ces précautions, nous observons expérimentalement une variation de la quantité de polymère extraite dans chaque tube à essais. La Fig. 15 traduit cette variation; elle a été établie pour un fractionnement réalisé avec les solutions préconisées p.40 et 41.

Nous observons deux brusques augmentations dans la masse de polymère extrait. Nous avons cherché à savoir si elles correspondaient à une brusque augmentation de la teneur en thiocyanate par unité de volume introduit dans la colonne, ou bien à un point d'inflexion de la courbe de distribution des masses moléculaires.

Une étude détaillée de la concentration en thiocyanate dans la solution extractive s'imposait donc.

II. ETUDE DU GRADIENT EN NaSCN DANS LA PHASE EXTRACTIVE

Le problème est le suivant :

On place dans le mélangeur une solution de concentration en thiocyanate déterminée ; puis dans le réservoir une solution plus riche en thiocyanate. A un instant donné, quelle sera la concentration en NaSCN à la sortie du mélangeur (phase extractive) ?

Désignons par :

C_1 : la concentration initiale en NaSCN dans le mélangeur, c'est-à-dire le poids de NaSCN par unité de volume

C : la concentration en thiocyanate dans le mélangeur à un instant donné t

C_2 : la concentration en thiocyanate dans le réservoir

dv : le volume de solution qui s'écoule du réservoir et du mélangeur (débit constant) pendant le temps dt

V : le volume total du mélangeur

v : le volume total de liquide écoulé du réservoir

M : la masse totale de NaSCN dans le mélangeur à l'instant t

M_1 : la masse initiale de NaSCN dans le mélangeur à l'instant t = 0

La variation de masse dM du thiocyanate à l'intérieur du mélangeur pendant le temps dt est égale à :

$$dM = | C_2\, dv - C\, dv | \qquad \text{ici } C_2 > C$$

Or, $C = M/V$ d'où $dM = (C_2 - M/V)\, dv$

et

$$\int_{M_1}^{M} \frac{dM}{C_2 - M/V} = \int_0^v dv$$

L'intégration donne :

$$M/V = C_2 - (C_2 - M_1/V)\, e^{-v/V}$$

Comme $C_1 = M_1/V$, nous obtenons :

$$\boxed{C = C_2 - (C_2 - C_1)\, e^{-v/V}} \quad *)$$

Ainsi, pour un volume v infini $C = C_2$

pour un volume $v = 0$ $C = C_1$ ce qui est conforme à la réalité

Cette relation permet de calculer la concentration en thiocyanate dans le liquide qui arrive au sommet de la colonne à fractionnement.

Nous avons des relations analogues pour chacun des constituants.

Comme nous l'avons indiqué dans le mode opératoire (p. 40 et 41) nous mettons d'abord dans le réservoir 4200 g d'une première solution à 39 % de thiocyanate, puis 7800 g d'une solution à 40 %, enfin 3600 g d'une solution à 41 %. La courbe (Fig. 16) représentant les variations de la concentration en thiocyanate en fonction du volume v écoulé du réservoir, présentera donc trois branches, chacune d'elles étant déterminée par la relation précédente.

Pour modifier la concentration en thiocyanate au cours du temps, on peut donc agir sur deux facteurs :

- d'abord sur les concentrations C_1 et C_2 dans le mélangeur et dans le réservoir,
- ensuite sur le volume V du mélangeur. Plus il sera important, moins le gradient sera grand. Mais pour un appareil donné, V est constant et on ne peut pas modifier le gradient de cette façon.

En comparant les figures 15 et 16, on constate que la deuxième augmentation du nombre de milligrammes dans chaque tube à essais, correspond à une augmentation de concentration en NaSCN de la phase extractive; il semble donc qu'à cette étape de l'extraction le gradient soit trop fort. Par contre, le premier pic de la courbe 15 correspond certainement à un point d'inflexion de la courbe de distribution du polymère car la phase extractive a pratiquement une concentration en NaSCN constante, Ceci est effectivement confirmé par la forme de la courbe 20.

*) Au moment de l'impression de cette thèse, nous apprenons qu'un travail complet sur les gradients de concentration a été effectué par LEBRETON (109). La formule trouvée, par une démonstration mathématique différente et pour le même type de gradient, est tout à fait identique à la nôtre.

III. CONCENTRATION EN THIOCYANATE A LA SORTIE DE L' APPAREIL

Il était intéressant de connaître également la concentration en thiocyanate à la sortie de l'appareil. Au cours du fractionnement, nous avons fait un certain nombre de prélèvements et avons dosé le thiocyanate par la méthode utilisée p.14 . Les résultats sont indiqués dans la figure 16. Nous les avons représentés par des traits verticaux pour tenir compte de l'erreur relative(comprise entre 0,5 et 1 %) faite sur le dosage lui-même.

Nous constatons que les concentrations en thiocyanate à l'entrée et à la sortie de la colonne à fractionnement, ne sont pas les mêmes; ceci prouve que la phase extractive ne traverse pas seulement l'appareil en extrayant le polymère, mais qu'il y a aussi échange des constituants de cette phase avec ceux du système de solvants de la colonne à fractionnement.

IV. ETUDE DE LA VARIATION DU RAPPORT DES PHASES EN COURS DE FRACTIONNEMENT

Nous avons constaté que le volume de phase légère diminuait continuellement tout au long de l'opération. Au début, cette diminution est très rapide, puis elle est de moins en moins importante au cours du fractionnement. Quand tout le polymère est extrait, il reste environ 8 à 10 % de phase légère contre 65 % au départ. La figure 17 montre cette variation.

Il était nécessaire de savoir si cette diminution de la phase légère était due au passage progressif du polymère dans la phase lourde, conformément à la variation du rapport des phases observées avec et sans polymère, ou bien à un phénomène attribuable uniquement aux solvants.

Pour le déterminer, nous avons fait un "essai à blanc" c'est-à-dire une extraction sans polymère. La figure 17 montre que la phase légère diminue continuellement au cours de l'opération. L'écart observé entre les deux courbes (avec et sans polymère) est sensiblement constant et peut être attribué au polymère; mais ce sont bien les solvants qui sont responsables de la décroissance de la phase légère. L'explication peut en être fournie par les diagrammes ternaires (Fig. 9) : le mélange initial placé dans la colonne à fractionnement est représenté par un point A qui se déplace sur le diamètre rectiligne AB lorsqu'on ajoute la phase extractive B. Or, ce déplacement donnerait un rapport de phase variant très vite en début d'opération et ensuite plus lentement, selon la loi des mélanges ternaires (p. 17); cette hypothèse pourrait justifier les faits observés.

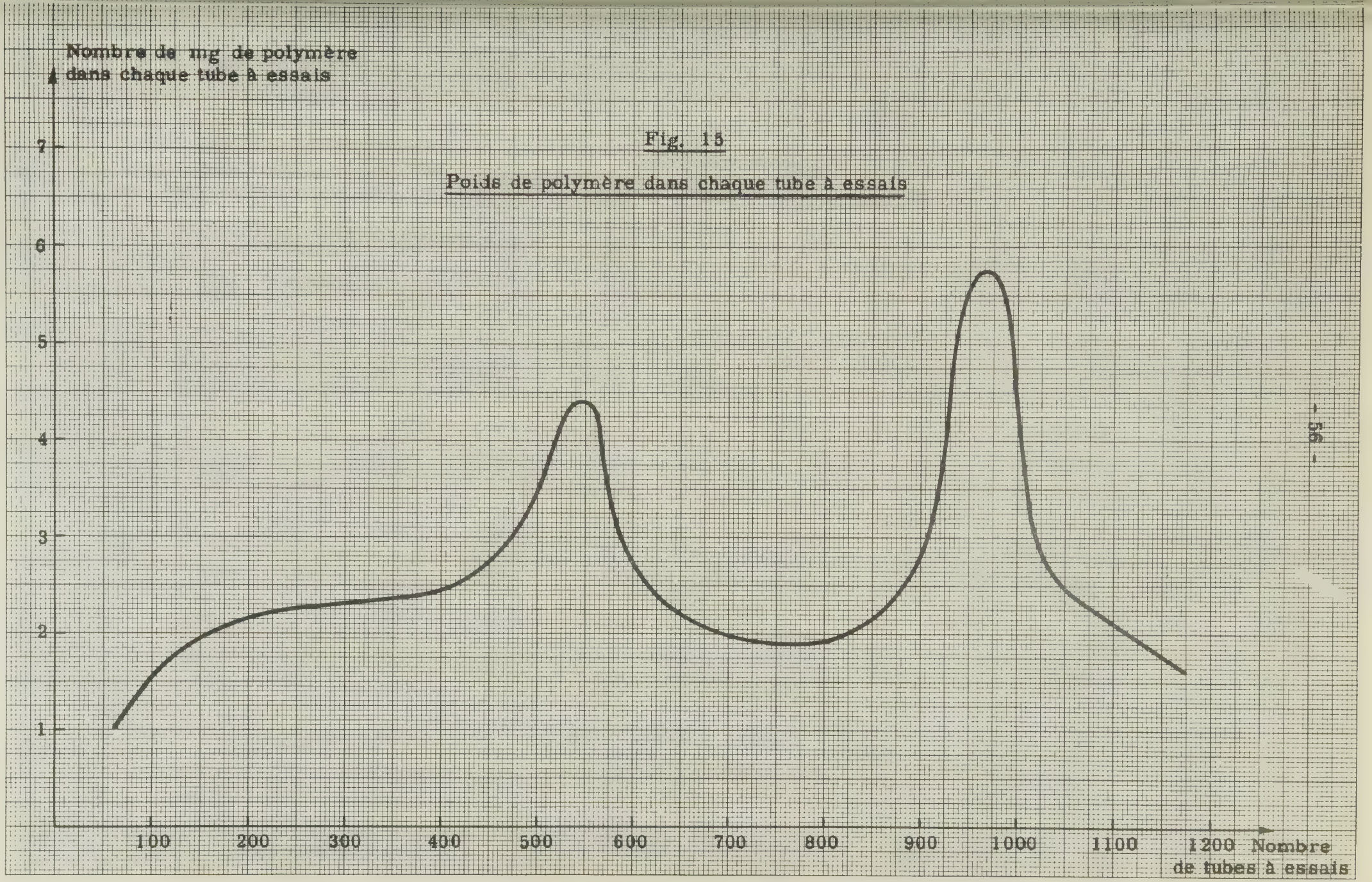


Fig. 15

Poids de polymère dans chaque tube à essais

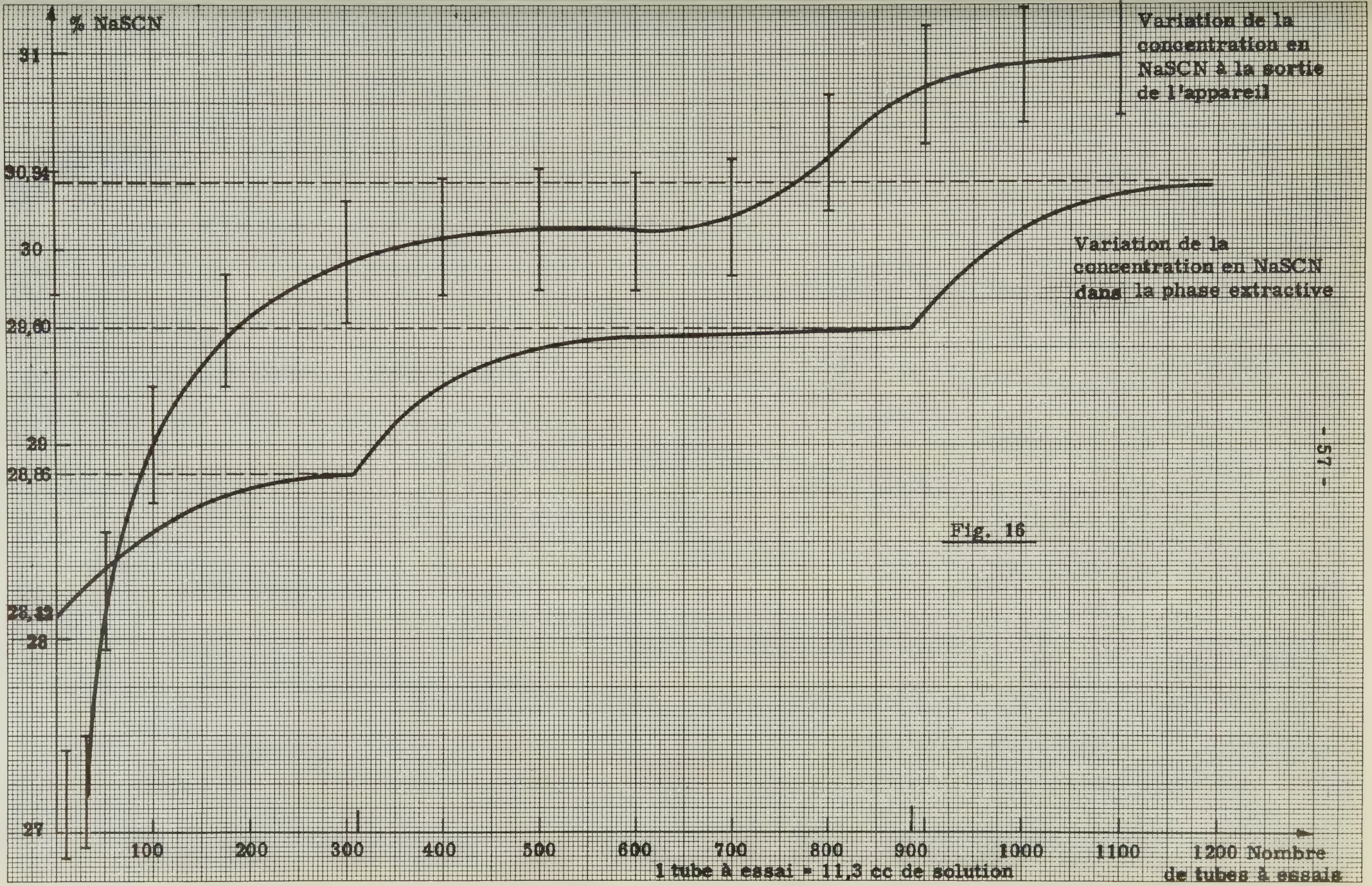

% NaSCN
31
30,34
30
29,60
29
28,86
28,42
28
27
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200 Nombre de tubes à essais
1 tube à essai = 11,3 cc de solution
Variation de la concentration en NaSCN à la sortie de l'appareil
Variation de la concentration en NaSCN dans la phase extractive

Fig. 16

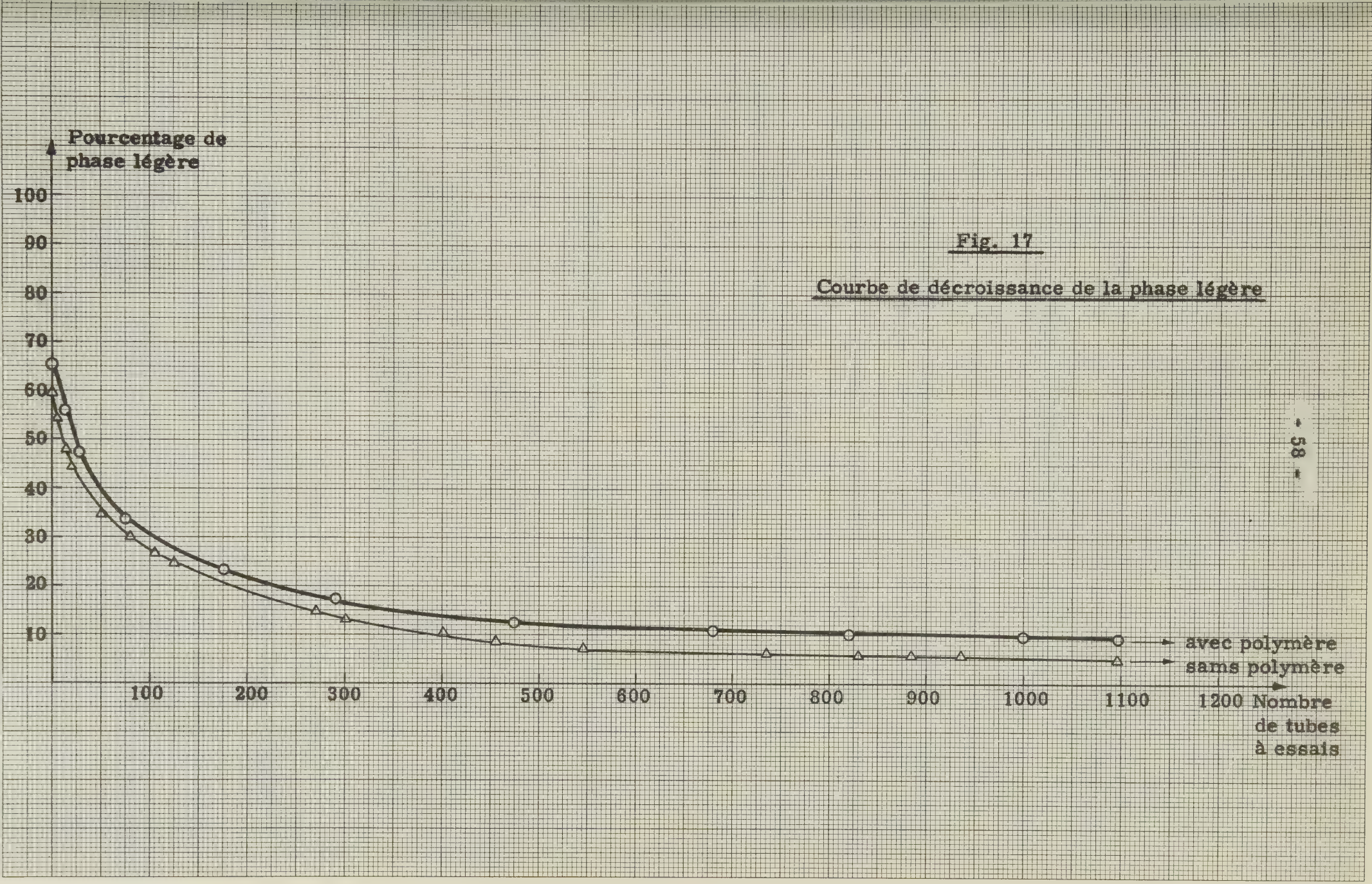


Fig. 17

Courbe de décroissance de la phase légère

RESULTATS

I. REPRODUCTIBILITE DE LA METHODE

Pour juger de la reproductibilité de la méthode, il faut opérer :

1) avec des solutions extractives rigoureusement identiques. En particulier les gradients en NaSCN doivent être réalisés de la même façon,

2) avec une vitesse d'écoulement constante et de même valeur d'un essai à l'autre.

Nous avons effectué deux séries d'essais faites chacune dans les mêmes conditions expérimentales :

1er groupe : fractionnements 1 et 2 avec les solutions indiquées p. 40 et 41.

2ème " : fractionnements 3, 4, 5 ; les solutions employées ont été les suivantes :

- appareil à fractionnement et mélangeur : solution A; mêmes compositions que précédemment mais avec un rapport

$$\frac{\text{NaSCN}}{\text{NaSCN + eau}} \text{ de } 39,8\ \%$$

- réservoir : 4200 g de solution B avec un rapport en NaSCN de 40 %

- puis : 3600 g de solution B avec un rapport en NaSCN de 41 %

- vitesse d'écoulement : 0,5 seconde entre chaque goutte

- nombre de tubes à essais nécessaires pour fractionner 3 g de polymère : environ 600.

Les Fig. 20 et 21 montrent les résultats obtenus pour tous ces fractionnements.

Conclusion : nous constatons que la méthode est tout à fait reproductible dans les mêmes conditions opératoires, quelles que soient ces conditions.

II. EFFICACITE DU FRACTIONNEMENT

Dans nos expériences, nous avons toujours constaté un effet de fractionnement, mais la séparation des poids moléculaires peut être plus ou moins bonne et les courbes de distribution tracées peuvent ne pas représenter la véritable répartition du polymère. Il était donc nécessaire de juger de l'efficacité de nos fractionnements, en relation avec la répartition réelle des poids moléculaires.

On peut le faire en examinant les points suivants :

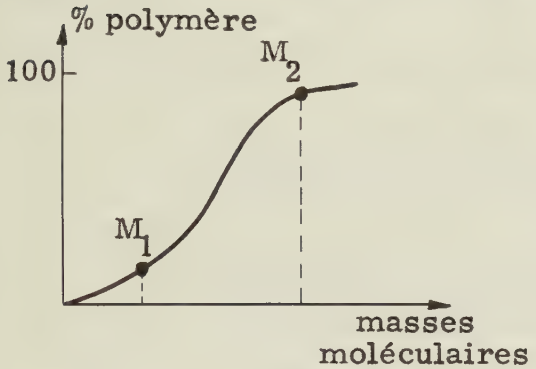


Fig. 18

1) Valeurs extrêmes obtenues :

Il est évident que plus on obtient des poids moléculaires extrêmes, plus le fractionnement tend à représenter une répartition vraie, tout au moins en ce qui concerne les poids moléculaires très hauts et très bas.

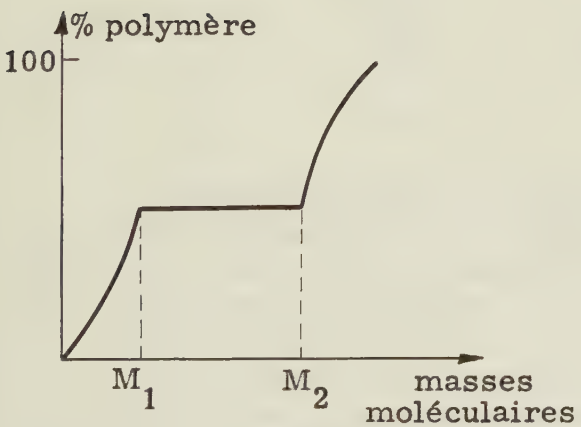


Fig. 19

2) Mélange de fractions extrêmes et refractionnement :

On groupe tous les poids moléculaires inférieurs à M_1 et tous ceux supérieurs à M_2 (Fig. 18). Puis on refractionne le tout. Si le premier fractionnement ayant servi à isoler ces fractions extrêmes a été efficace, le refractionnement doit donner une courbe de distribution à deux branches (Fig. 19).

On ne doit pas retrouver de poids moléculaires compris entre M_1 et M_2; sinon cela veut dire que les fractions supérieures à M_2 et inférieures à M_1 sont trop polydispersées et contiennent effectivement une certaine quantité de polymère de poids moléculaire compris entre M_1 et M_2.

La Fig. 21 montre que pour les fractionnements 3,4,5, les valeurs extrêmes de la viscosité spécifique à 0,2 % sont de 0,08 et 0,45 ; la viscosité moyenne du polymère non fractionné est 0,28.

Nous avons alors voulu juger de l'efficacité de ces fractionnements et avons mélangé en quantités connues les différentes fractions de viscosité inférieures à 0,20 et supérieures à 0,37. Connaissant la masse et la viscosité de chaque fraction, cela nous a permis de tracer une courbe de répartition théorique qui évidemment est composée de segments discontinus puisque la masse de chaque fraction est arbitraire. Puis nous avons soumis ce mélange à un refractionnement réalisé dans exactement les mêmes conditions que 3,4,5.

La Fig. 22 nous montre les résultats obtenus :

- pour les hauts et bas poids moléculaires la courbe expérimentale ressemble ou s'identifie à la courbe théorique,

- pour les poids moléculaires moyens, nous sommes assez loin du "plat" théorique; en particulier, nous trouvons quatre fractions de viscosité comprise entre 0,20 et 0,37 :

160,6	mg de viscosité	0,227
185,8	" "	0,285
185,5	" "	0,315
189,0	" "	0,357

Ceci prouve donc que le fractionnement est assez sélectif pour les viscosités inférieures à 0,18 et supérieures à 0,42 (courbes expérimentale et théorique confondues). Pour les fractions comprises entre ces deux limites, il n'en est plus de même.

Nous avons alors cherché a améliorer les conditions de notre fractionnement initial. Nous avons donc opéré avec des solutions moins concentrées en thiocyanate (expériences 1 et 2, p. 59). Les courbes de distribution obtenues sont représentées par la Fig. 20. Puis, comme précédemment, nous avons groupé les fractions de viscosité inférieures à 0,22 et supérieures à 0,31; nous les avons ensuite refractionnées. La Fig. 23 montre les résultats obtenus.

Nous constatons que la courbe expérimentale s'identifie davantage à la courbe théorique; en particulier, le "plat" théorique est plus prononcé; c'est-à-dire qu'à un certain stade du fractionnement, on a une brusque augmentation de viscosité entre deux fractions consécutives.

On peut donc dire que les poids moléculaires sont mieux séparés dans ces dernières opérations.

3. Refractionnement de fractions obtenues par précipitation

Le meilleur moyen de juger de l'efficacité de la méthode est de refractionner un polymère déjà fractionné par précipitation. Nous avons pris deux échantillons de viscosités spécifiques moyennes 0,440 et 0,142. Ils ont été obtenus par précipitation et sont en principe composés de molécules de même poids moléculaires.

Un refractionnement par notre méthode nous a donné les courbes intégrales et différentielles représentées par les Figs 23 bis et 23 ter. Nous observons donc en fait une polydispersité assez grande de ces échantillons.

Pour les hauts poids moléculaires (Fig. 23 bis), la majorité du polymère n'a pas la viscosité moyenne 0,440 mais 0,507. Par contre, pour les bas poids moléculaires (Fig. 23 ter), la plus grande partie du polymère a une viscosité égale à la viscosité moyenne mesurée. De plus, nous remarquons que la courbe différentielle de distribution est à peu près symétrique pour les bas poids moléculaires mais dissymétrique pour les hauts poids.

Notre méthode semble donc très sélective puisqu'elle permet de constater la non-homogénéité de ces échantillons préfractionnés.

III. AUTRES RESULTATS

Avant de trouver les solutions à employer, nous avions réalisé un certain nombre de fractionnements présentant des défauts que nous voulons mentionner :

1) tout au début de nos recherches, nous prenions des phases extractives trop concentrées en NaSCN. Nous obtenions, comme l'indique la Fig. 24, une certaine séparation des poids moléculaires, mais les courbes de distribution présentaient deux branches; visiblement, les fractions obtenues étaient trop polydispersées,

2) ensuite, nous avons diminué cette concentration en thiocyanate et réalisé un gradient. Malheureusement, à un certain moment, ce gradient avait été trop rapide (concentration en NaSCN dans le réservoir et le mélangeur trop différente); nous avons obtenu une courbe de distribution

représentée par la Fig. 26. Les changements de pente correspondent exactement à l'introduction des solutions enrichies en NaSCN,

3) si en fin d'opération le gradient est trop rapide, on peut observer des retours en arrière dans la courbe de répartition (Fig. 25).

4) les fractionnements 1 et 2 (Fig. 20) que nous considérons comme les meilleurs, semblent présenter une anomalie reproductible vers le milieu de la courbe de répartition : on observe une brusque diminution de la viscosité. Tout se passe comme si deux courbes de répartition se superposaient; cela pourrait indiquer la présence éventuelle de deux types de polymère, hypothèse déjà formulée par de nombreux auteurs (97) (98) (99).

5) Enfin, les quelques irrégularités de fractionnement observées (fractions inversées, retours en arrière) peuvent aussi s'expliquer par le fait que le fractionnement a lieu en régime dynamique. En effet, à l'état statique, pour deux phases déterminées, le polymère se répartit suivant un certain coefficient de partage. Mais à l'état dynamique ce coefficient de partage est certainement modifié; nous avons d'ailleurs constaté que la vitesse de fractionnement influait beaucoup sur son efficacité.

EN RESUME

Les principaux défauts d'un mauvais fonctionnement sont des changements de pente importants dans la courbe de distribution, ou des retours en arrière.

D'autre part, certaines séparations, qui a première vue semblent satisfaisantes, peuvent en réalité ne pas l'être suffisamment; un refractionnement des fractions extrêmes permet de le vérifier.

Ainsi, pour les opérations 3, 4, 5, nous avons montré que les fractions obtenues étaient encore trop polydispersées; par contre, les expériences 1 et 2 donnent des fractions plus homogènes.

Enfin, un refractionnement des différents poids moléculaires obtenus par d'autres méthodes, permet de constater que la séparation par partage entre deux phases non miscibles est plus efficace.

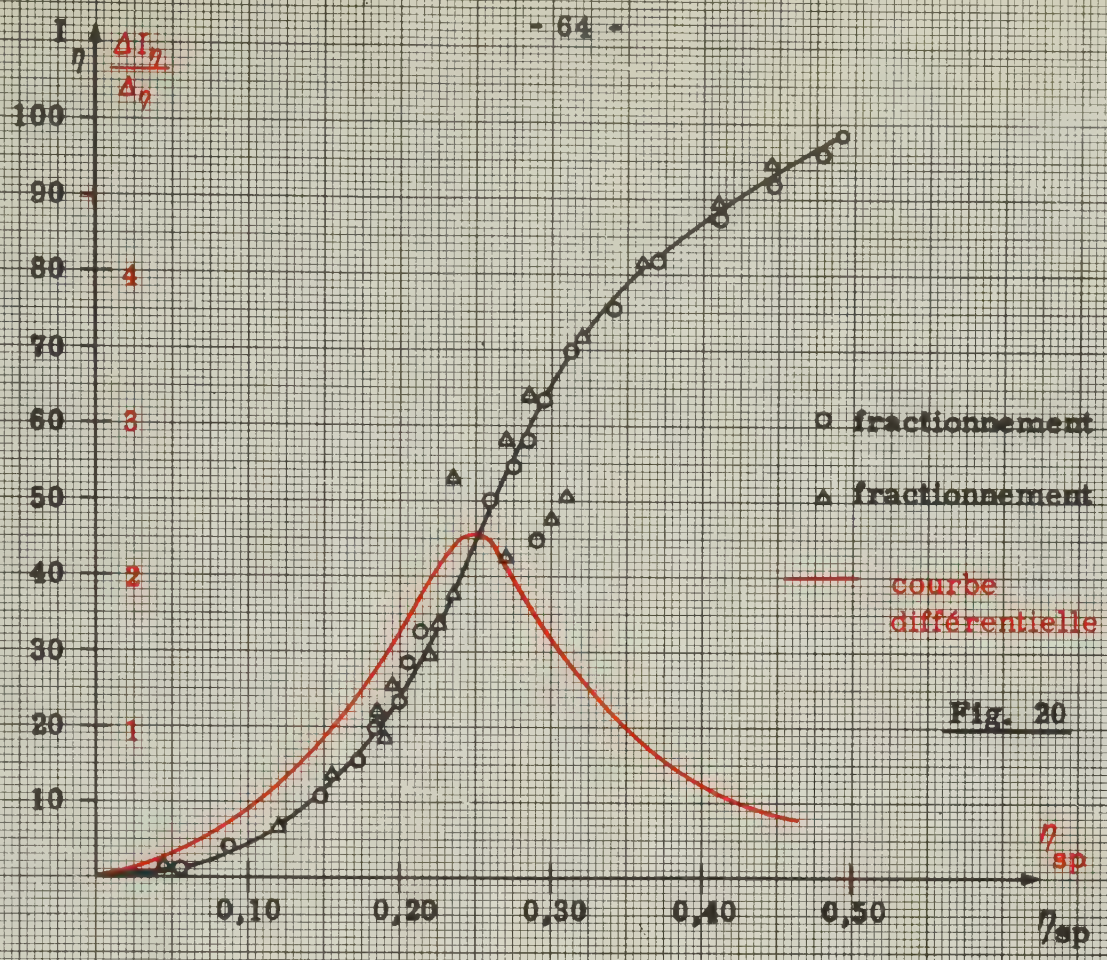

I_η
$\frac{\Delta I_\eta}{\Delta \eta}$
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
4
3
2
1
0,10
0,20
0,30
0,40
0,50
η_{sp}
η_{sp}
fractionnement 1
fractionnement 2
courbe différentielle

Fig. 20

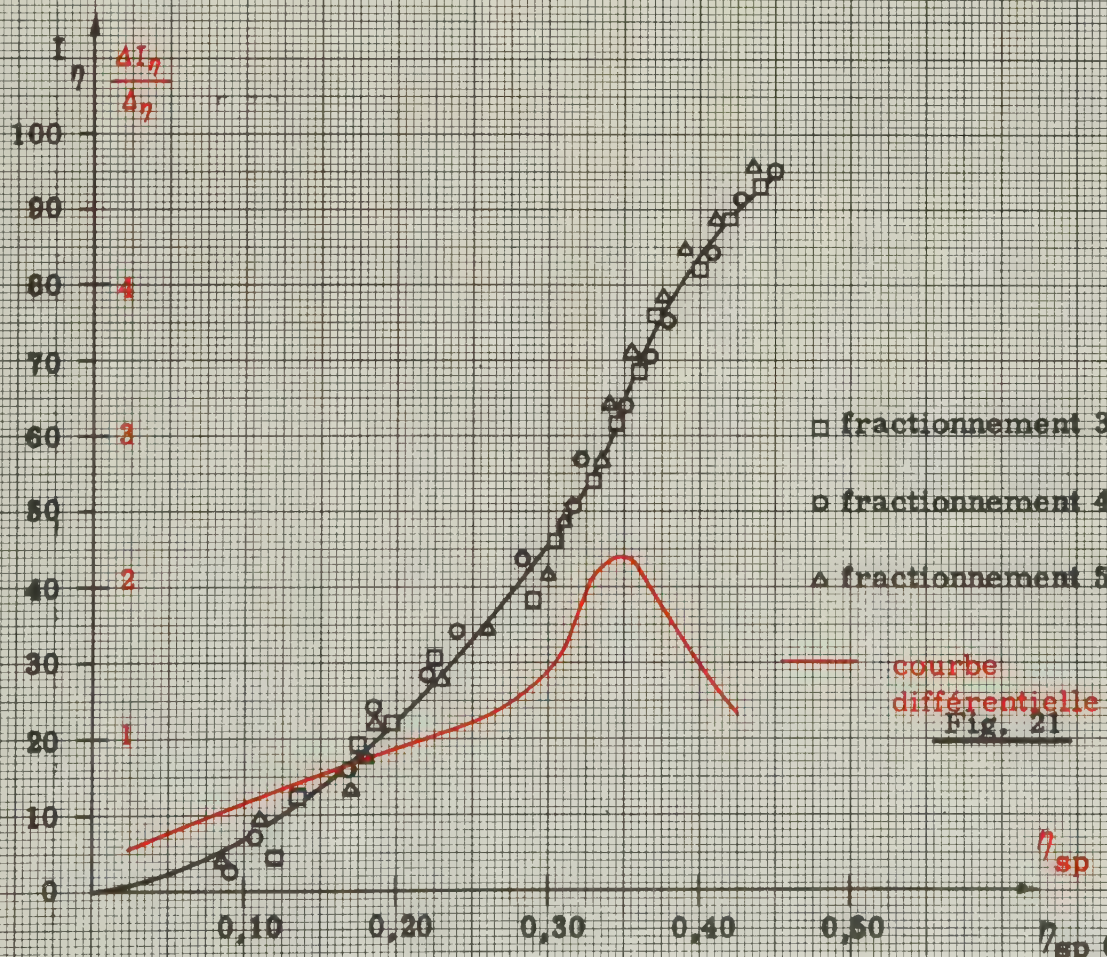

I_η
$\frac{\Delta I_\eta}{\Delta \eta}$
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
4
3
2
1
0,10
0,20
0,30
0,40
0,50
η_{sp}
η_{sp} 0,2 %
25° C
fractionnement 3
fractionnement 4
fractionnement 5
courbe différentielle

Fig. 21

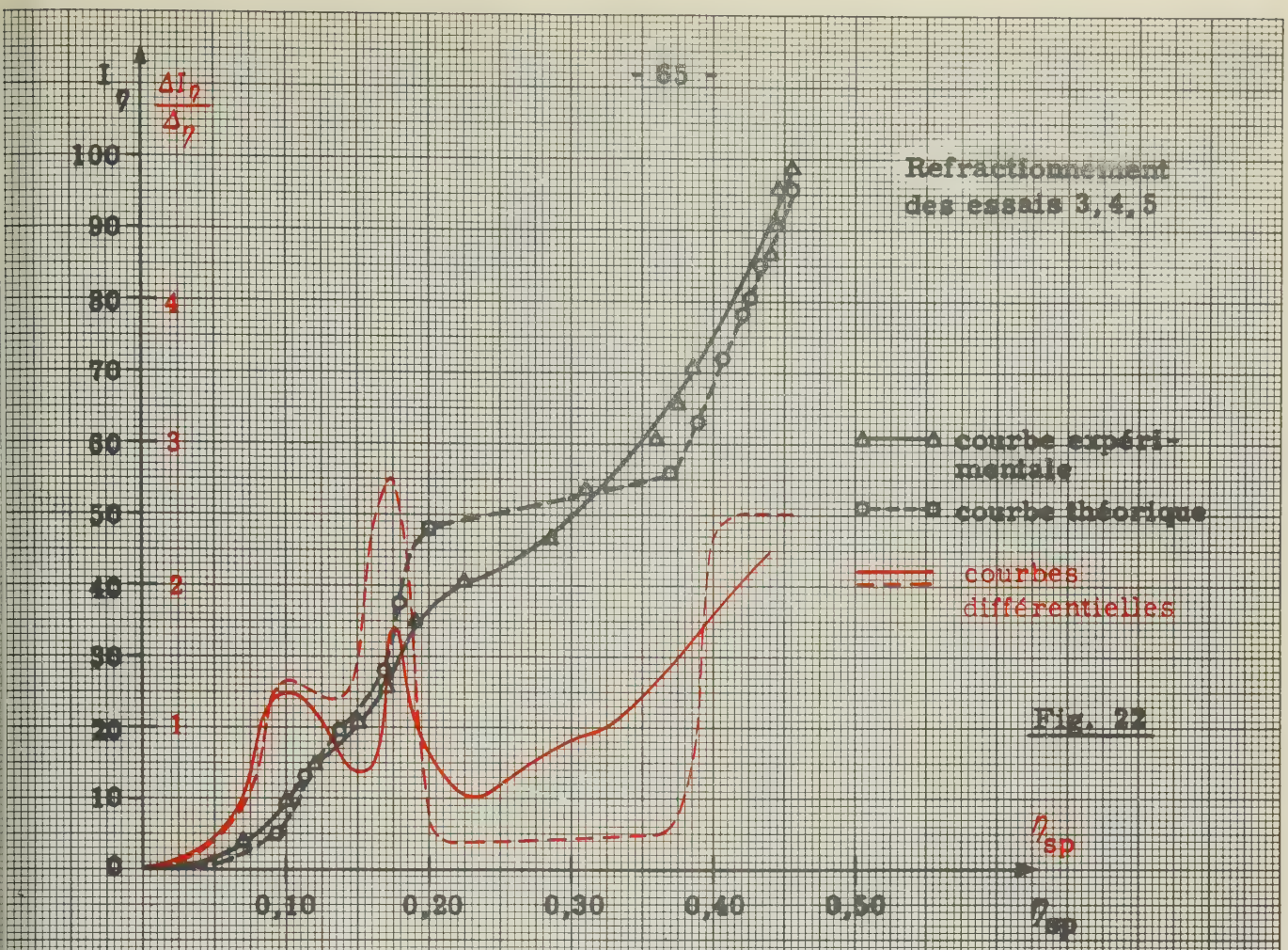

I_η
$\frac{\Delta I_\eta}{\Delta_\eta}$
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
4
3
2
1
0,10
0,20
0,30
0,40
0,50
η_{sp}
η_{sp}
Refractionnement des essais 3, 4, 5
courbe expérimentale
courbe théorique
courbes différentielles

Fig. 22

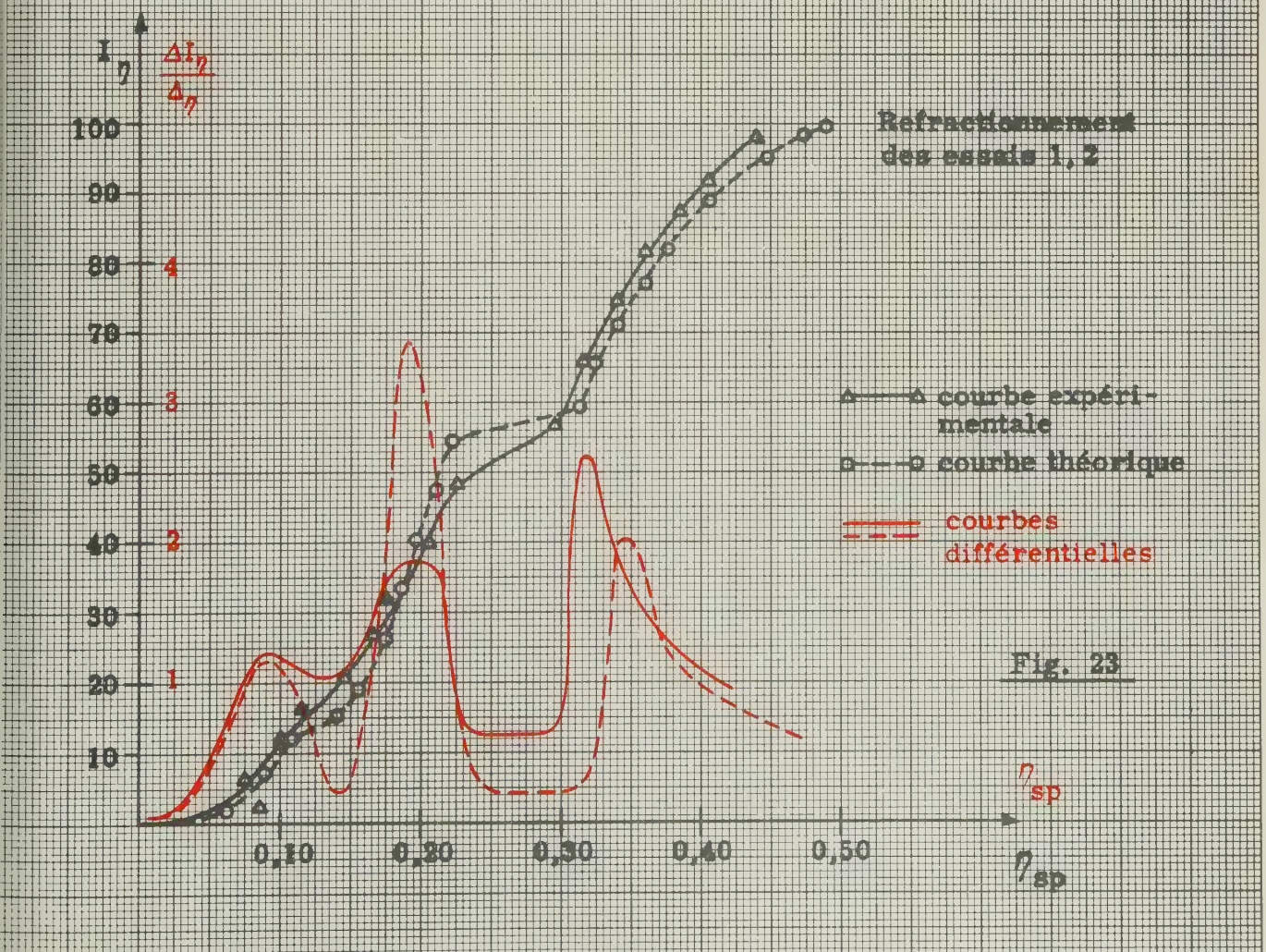
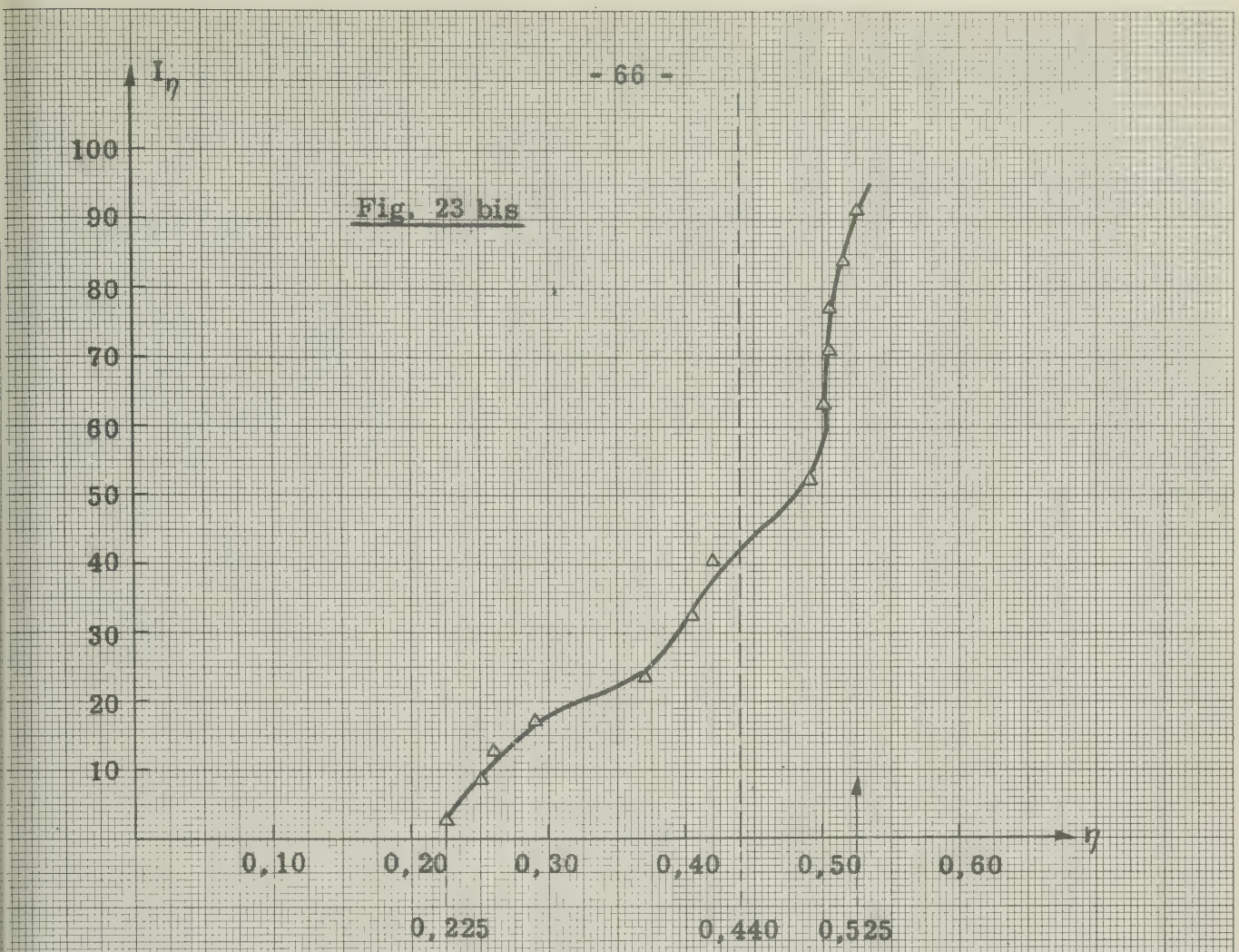

I_η
$\frac{\Delta I_\eta}{\Delta_\eta}$
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
4
3
2
1
0,10
0,20
0,30
0,40
0,50
η_{sp}
η_{sp}
Refractionnement des essais 1, 2
courbe expérimentale
courbe théorique
courbes différentielles

Fig. 23

Fig. 23 bis


I_η
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0,10
0,20
0,30
0,40
0,50
0,60
η
0,225
0,440
0,525

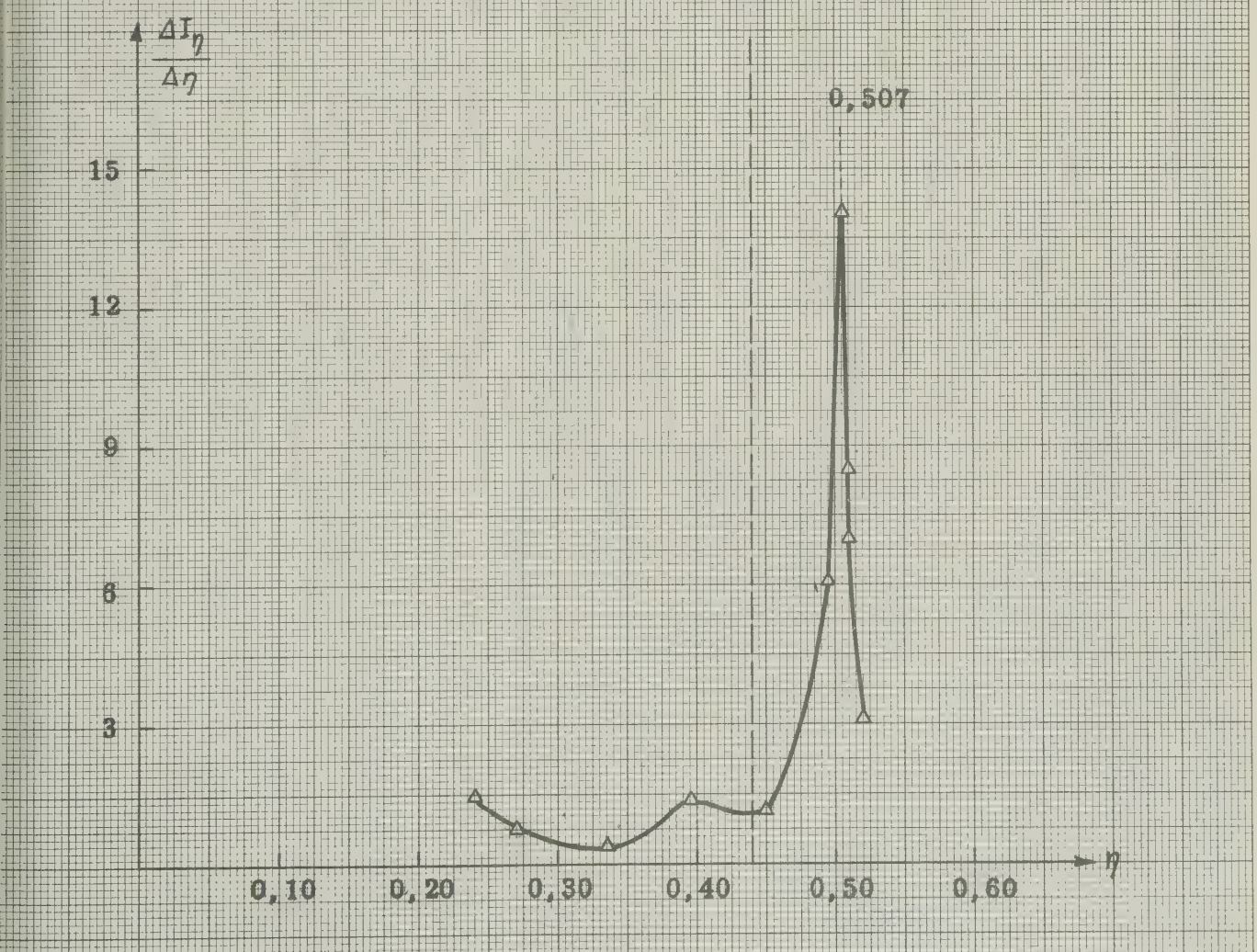
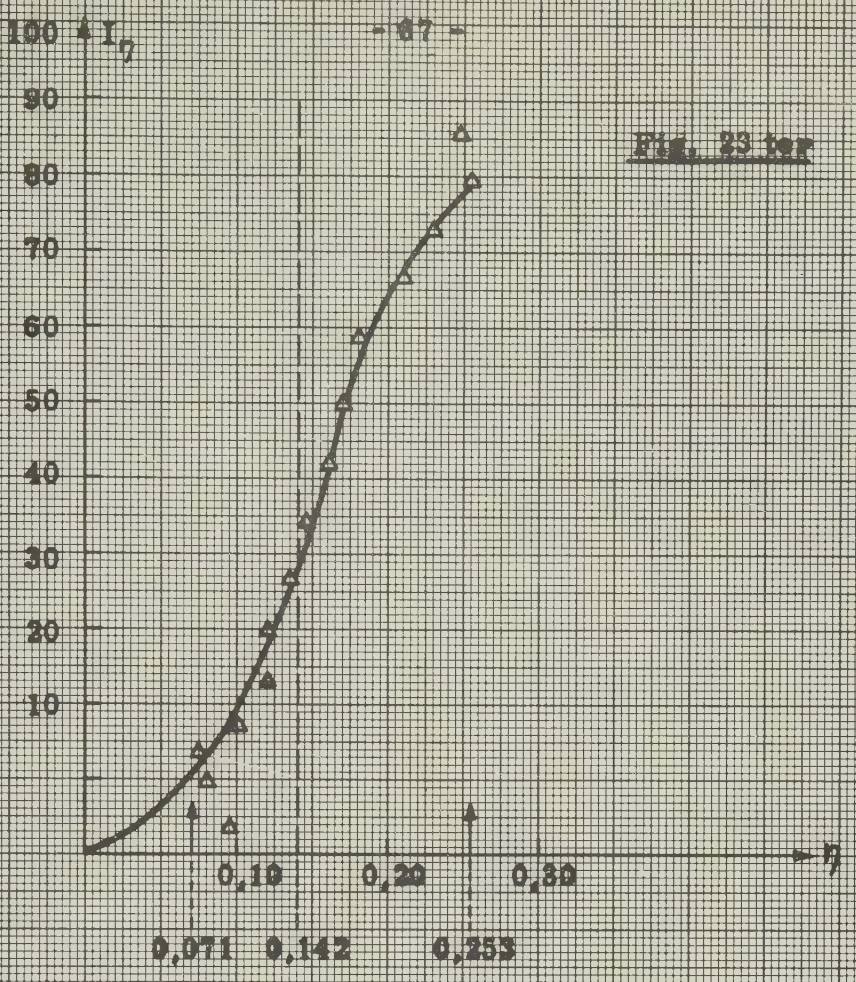
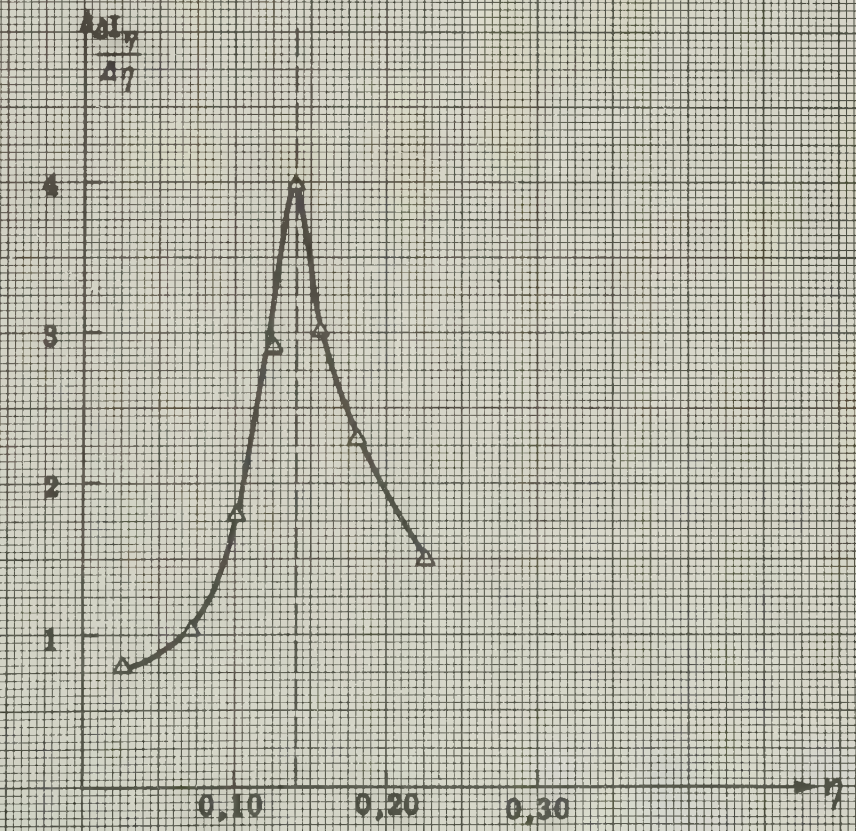

$\frac{\Delta I_\eta}{\Delta \eta}$
0,507
15
12
9
6
3
0,10
0,20
0,30
0,40
0,50
0,60
η

Fig. 23 bis


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
I_η
η
0,10
0,20
0,30
0,071
0,142
0,253


$\frac{\Delta I_\eta}{\Delta \eta}$
4
3
2
1
η
0,10
0,20
0,30

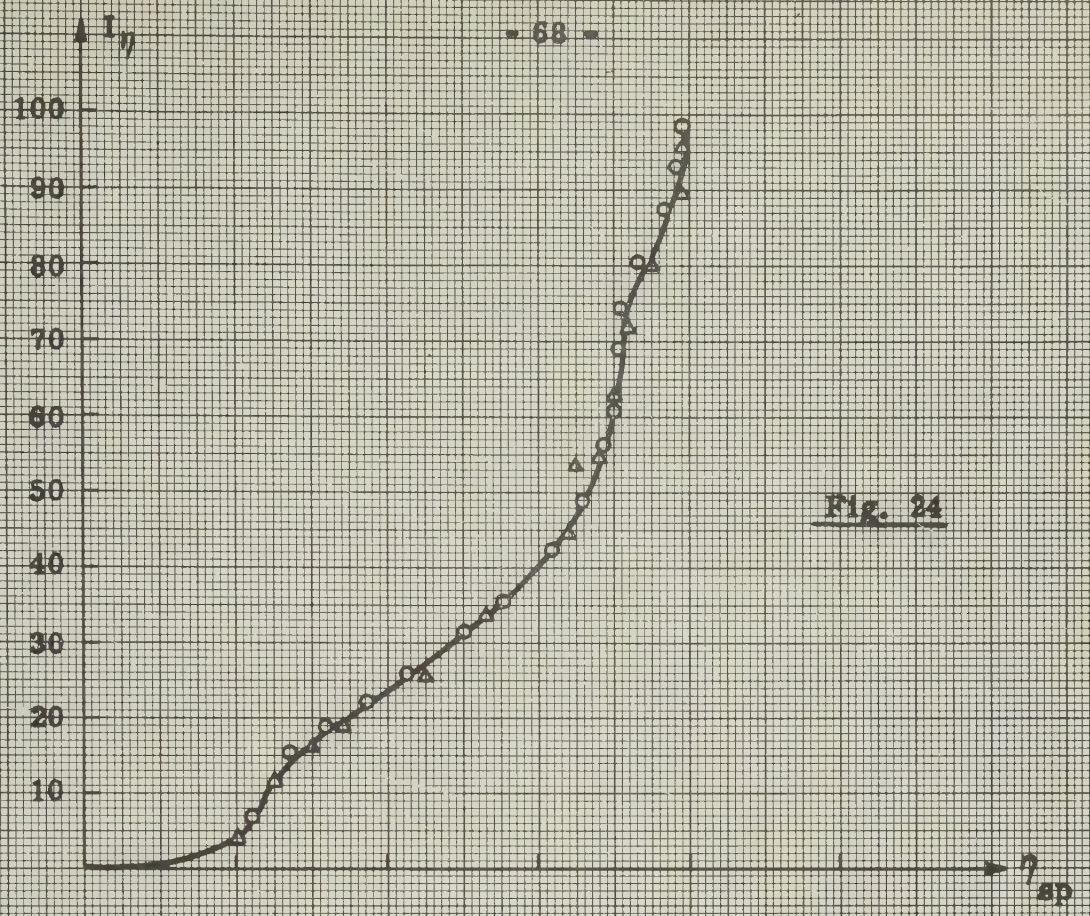

I_η
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
η_{sp}

Fig. 24

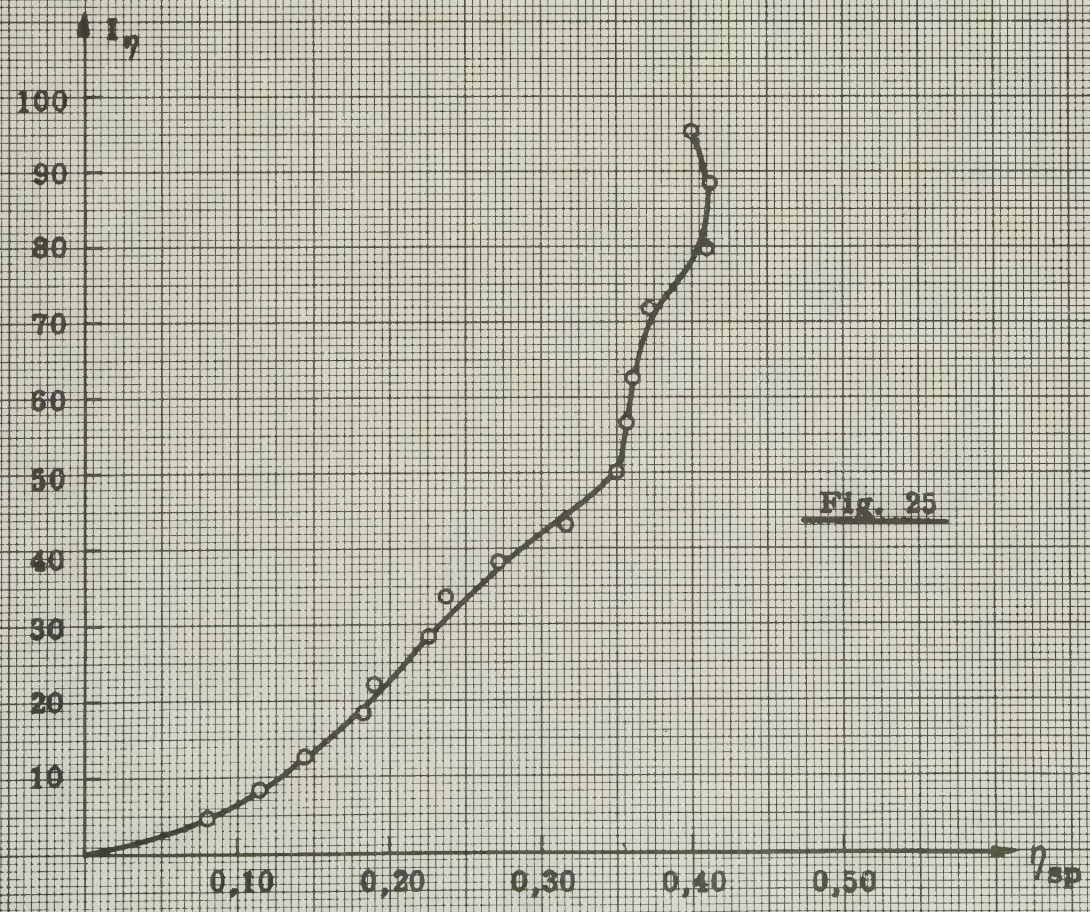

I_η
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0,10
0,20
0,30
0,40
0,50
η_{sp}

Fig. 25

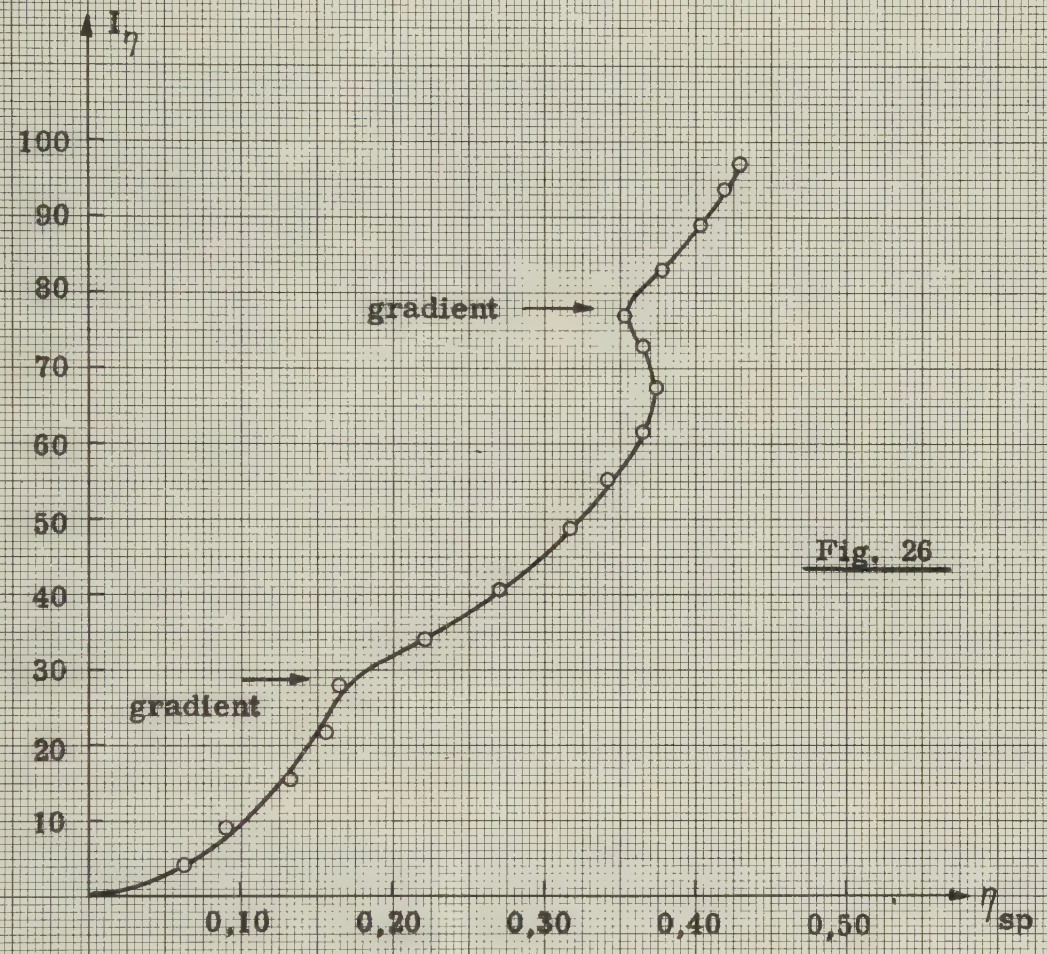

I_η
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
gradient
gradient
0,10
0,20
0,30
0,40
0,50
η_{sp}

Fig. 26

POSSIBILITE DE FRACTIONNEMENT PAR LA PHASE LEGERE

Nous avons réalisé nos fractionnements par la phase lourde car la solution extractive contient surtout de l'eau et du thiocyanate, produits relativement peu coûteux et faciles à utiliser. Par contre, un fractionnement par la phase légère nécessiterait une solution extractive composée surtout de nitrométhane et de paranitrophénol; or, ce dernier corps doit être purifié et son emploi n'est pas aisé car il cristallise facilement par refroidissement; le problème de la récupération de la phase légère est donc plus délicat.

Malgré ces inconvénients, nous avons tout de même essayé d'étudier cette deuxième méthode. L'appareil utilisé (Fig. 27) a, en effet, un avantage : le verre fritté placé au bas de la colonne assure un contact homogène entre la phase extractive et la phase lourde. Par contre, dans la première méthode, un même verre fritté situé en haut de la colonne à fractionnement, empêcherait le remplissage de l'appareil; il faudrait alors construire une entrée latérale qui ne serait pas pratique et de plus difficile à réaliser en raison du manchon de circulation d'eau.

Les solutions à utiliser (voir Fig. 10) doivent répondre aux conditions suivantes :

- colonne à fractionnement : solution A' située sur le diamètre rectiligne BC et telle que le volume de phase légère soit faible; A' doit donc se trouver plus près de B que de C,

- phase extractive : composition voisine de C, dans le domaine à une phase homogène,

- gradient : décroissant, de telle façon que la phase extractive devienne de plus en plus solvante. En effet, nous avons vu que pour de faibles concentrations en thiocyanate, c'est la phase légère qui dissout le plus grand pourcentage de polymère.

Bien que les essais n'aient pas été poursuivis dans ce sens, nous avons obtenu une séparation continue de poids moléculaires. Un tel fractionnement par la phase légère est donc tout à fait possible.

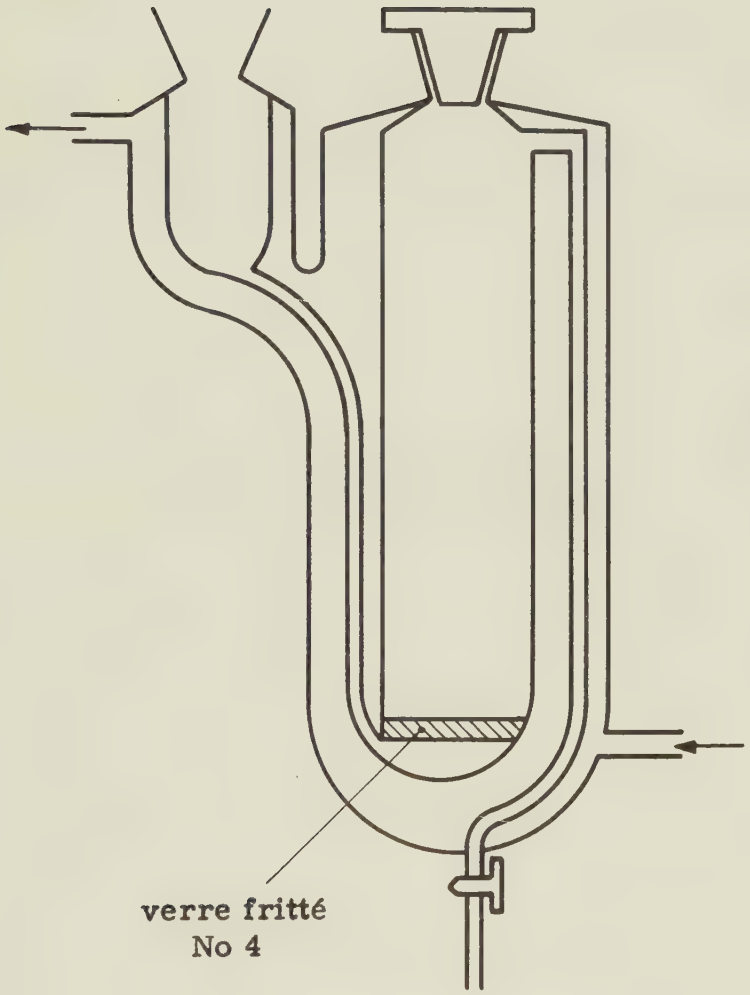


Fig. 27

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DES COPOLYMERES

Nous ne pensons pas que l'application de cette nouvelle méthode de fractionnement aux copolymères présente des difficultés particulières. Par contre, il est plus difficile de connaître la séquence des motifs de base dans chaque fraction.

Nous avons donc cherché à déterminer la teneur en ester dans les copolymères d'acrylonitrile et de méthacrylate ou d'acrylate de méthyle. Pour cela, une méthode de dosage par spectrophotométrie infrarouge a été mise au point sur des copolymères non fractionnés.

Un certain nombre d'auteurs (92) (93) (94) (95) ont établi les spectres infrarouges du polyacrylonitrile. Dans ce travail, nous avons plus spécialement étudié les spectres des copolymères suivants :

- copolymères d'acrylonitrile et de méthacrylate de méthyle (95/5)
- copolymères d'acrylonitrile et d'acrylate de méthyle (95/5)
- copolymères d'acrylonitrile et d'acide acrylique (95/5).

En étudiant les copolymères à fonction ester et acide, nous avons constaté que les bandes de vibration de valence - CO - étaient très voisines; par suite, il devenait très difficile de les différencier spectrophotométriquement. En outre, l'action de l'eau ou du DMF modifie leur fréquence de vibration.

Néanmoins, nous avons réussi à en faire l'analyse en opérant dans des conditions expérimentales bien déterminées.

DOSAGE DES GROUPEMENTS ESTERS DANS LES COPOLYMERES D'ACRYLONITRILE ET D'ACRYLATE OU DE METHACRYLATE DE METHYLE

1. Principe

La bande ester vers 1735 cm^{-1} (fréquence dépendant de la nature des échantillons) suit la loi de LAMBERT, tout au moins pour des épaisseurs faibles de polymère. On se placera toujours dans ce cas.

Son intensité dépend donc :

- de l'épaisseur,
- du pourcentage de groupements esters.

Or, dans un échantillon inconnu, surtout s'il s'agit de fibrilles dans le Nujol, on ne connaît pas a priori l'épaisseur correspondante de polymère. Mais nous avons un moyen simple de la déterminer par l'intensité de la bande CN. C'est pour cette raison que dans les courbes d'étalonnage nous porterons en ordonnée le rapport des densités optiques des bandes esters et nitriles (ce qui revient à se référer à l'unité d'épaisseur).

2. Mode opératoire et résultats

Pour tracer la courbe d'étalonnage, nous avons préparé des solutions à 1, 2, 3, 4 et 5 % de méthacrylate de la façon suivante :

2 g de copolymère à 5 %
+ 8 g d'isopolymère
} dans 50 cc de DMF

4 g de copolymère à 5 %
+ 6 g d'isopolymère
} dans 50 cc de DMF

etc....

Puis nous avons mesuré les densités optiques qui conduisent aux valeurs suivantes :

	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %
$\frac{d}{d'} = \frac{\text{densité opt. ester}}{\text{densité opt. nitrile}}$	0,21	0,34	0,53	0,74	0,94

3. Courbe

C'est une droite à condition d'avoir des films d'épaisseur inférieure à 10 µ. En effet, pour des épaisseurs plus grandes, la densité optique mesurée est inférieure à celle donnée par la loi de LAMBERT.

D'autre part, ne pouvant pas fabriquer de copolymères à plus de 5 %, nous avons extrapolé la droite (Fig. 29), ce qui demande une vérification si on doit mesurer des échantillons ayant une teneur en ester supérieure à 5 %.

4. Précision des résultats

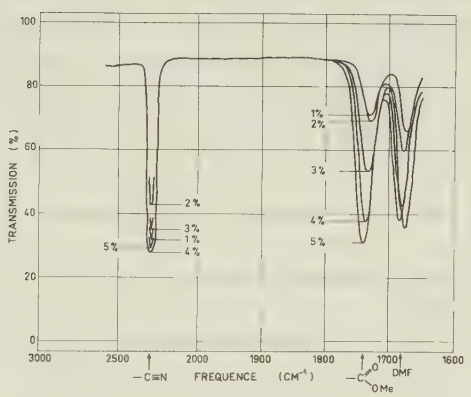


Fig. 28

Dosage des groupements esters

Nous avons pris comme valeur de I_0 pour la bande ester, le minima voisin, à 1800 cm^{-1} ; en effet, là aussi toutes les courbes passent par ce point. D'ailleurs, il est correct de prendre ce point, car dans les films d'isopolymère, donc ne contenant pas la bande ester, la valeur de I_0 à 1735 cm^{-1} est effectivement la même qu'à 1800 cm^{-1}.

5. Pratique du dosage

Les opérations nécessaires sont les suivantes :

1) Mesure de la densité optique de la bande —CO— ester, c'est-à-dire Log I_0/I.

2) Mesure de la densité optique de la bande CN.

3) Détermination du rapport des deux quantités trouvées et lecture de la valeur du pourcentage en ester sur la courbe (29).

Remarque :

La courbe d'étalonnage pour le dosage des groupements esters a été faite avec des copolymères d'acrylonitrile et de méthacrylate. Mais si l'on veut doser des acrylates, il faudra multiplier le pourcentage obtenu par le rapport des masses moléculaires de l'acrylate et du méthacrylate, c'est-à-dire 86/100 = 0,86. En effet, en spectrophotométrie infrarouge, l'intensité de la bande ester est proportionnelle au nombre de liaisons —CO—; par conséquent, à pourcentage égal en poids de copolymère, il y aura plus de molécules d'acrylate que de méthacrylate. Donc la valeur trouvée pour les acrylates sera supérieure à la valeur réelle.

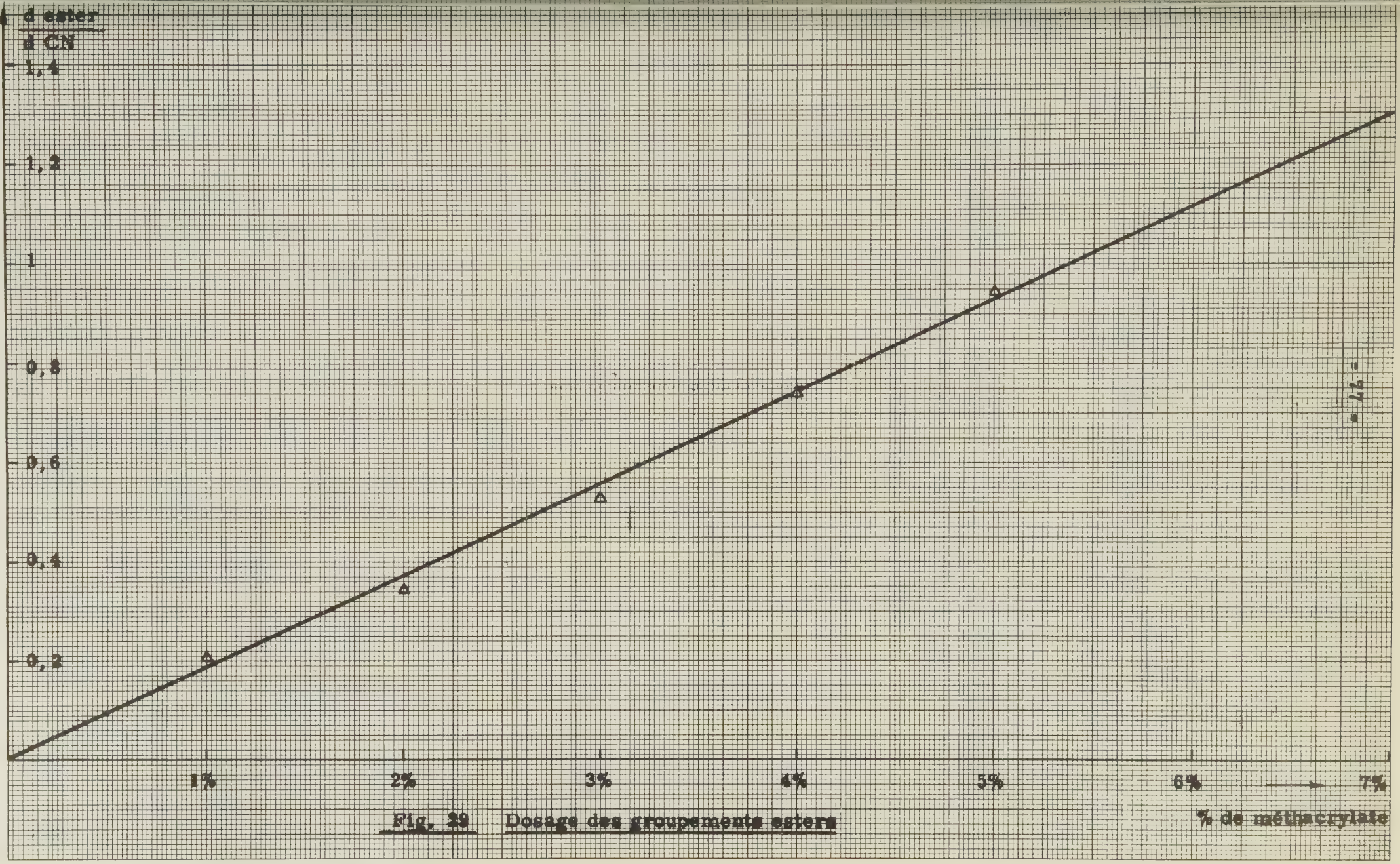


Fig. 29 Dosage des groupements esters

DIFFERENCIATION DES COPOLYMERES A FONCTIONS ESTER ET ACIDE

I. COPOLYMERES A FONCTION ESTER : DIFFERENCIATION DES COPOLYMERES D'ACRYLATE ET DE METHACRYLATE DE METHYLE

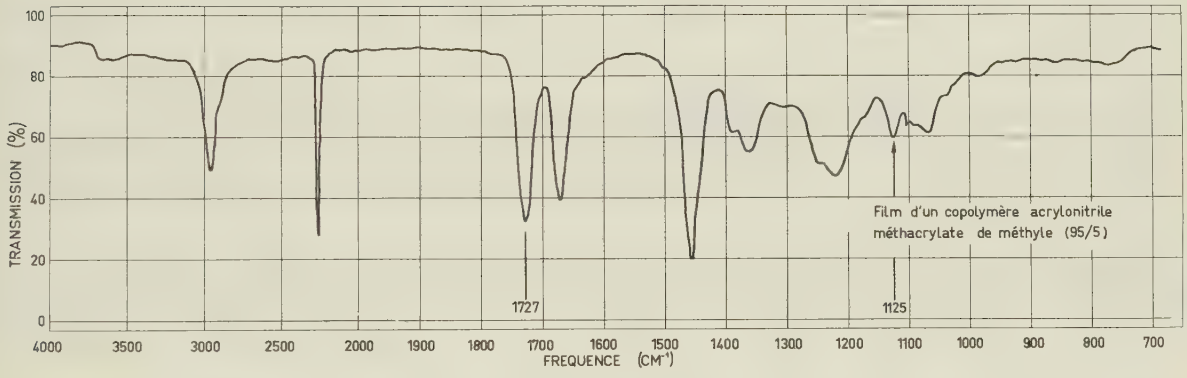


Fig. 30

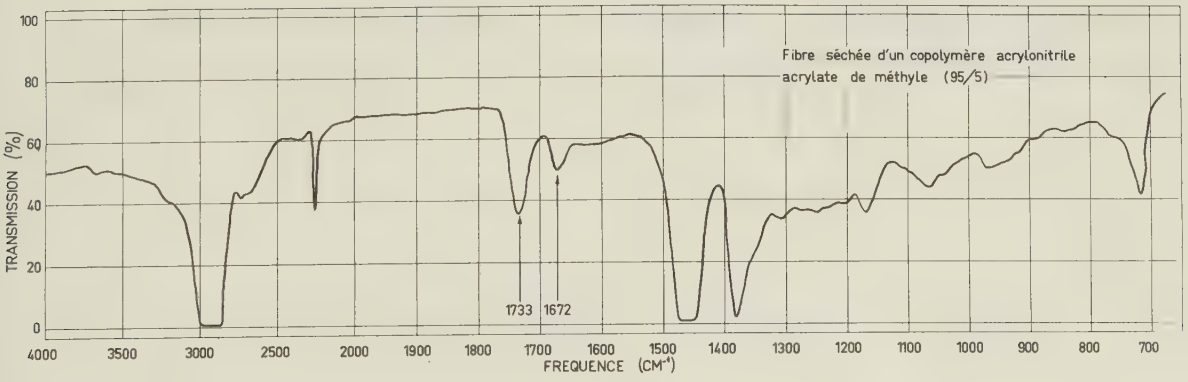
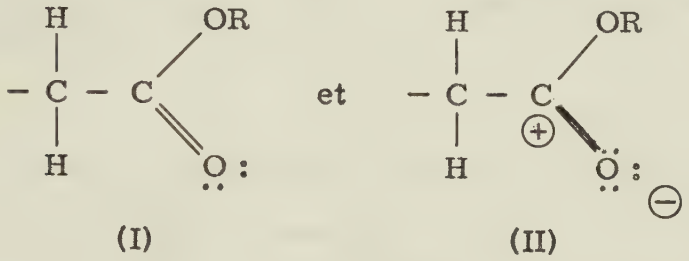


Fig. 31

La bande de vibration de valence – CO – est :

- pour les copolymères AN – acrylate : 1733 cm^{-1}
- pour les copolymères AN – méthacrylate : 1727 cm^{-1}.

Cette faible différence s'explique par l'effet inductif produit par le groupement méthyle en α du groupement carbonyle. En effet, dans tout ester, il existe, entre autres, les formes de résonance suivantes :



(I) et (II)

L'introduction du groupement méthyle provoque donc un déplacement électronique favorisant la formule (II) et par conséquent, léger abaissement de la fréquence de vibration – CO –.

Nous avons trouvé en outre, dans une autre région du spectre, des bandes correspondant aux vibrations du squelette carboné à structure isopropyle et tertiobutyle :

- Pour les copolymères à structure isopropyle, il existe une bande à 1170 cm^{-1} et aucune bande à 1125 cm^{-1},
- Pour les copolymères à structure tertiobutyle, c'est le contraire : une bande à 1125 cm^{-1} et pas d'adsorption à 1170 cm^{-1}.

Ceci nous permet donc de différencier un acrylate d'un méthacrylate d'une autre manière que par les fréquences du groupement carbonyle dont les écarts ne sont pas très sensibles.

II. COPOLYMERES A FONCTION ACIDE

Dans le cas d'un copolymère d'acrylonitrile et d'acide acrylique, nous avons trouvé pour la vibration de valence carbonyle la fréquence de 1738 cm^{-1} (Fig. 32).

Nous avons montré, d'autre part, dans un travail antérieur (107), que l'eau et le diméthylformamide "largissent" la bande de vibration carbonyle. Ceci est dû en fait, à la superposition de trois bandes distinctes à 1713, 1728 et 1738 cm^{-1}; adsorptions dont nous avons donné l'interprétation.

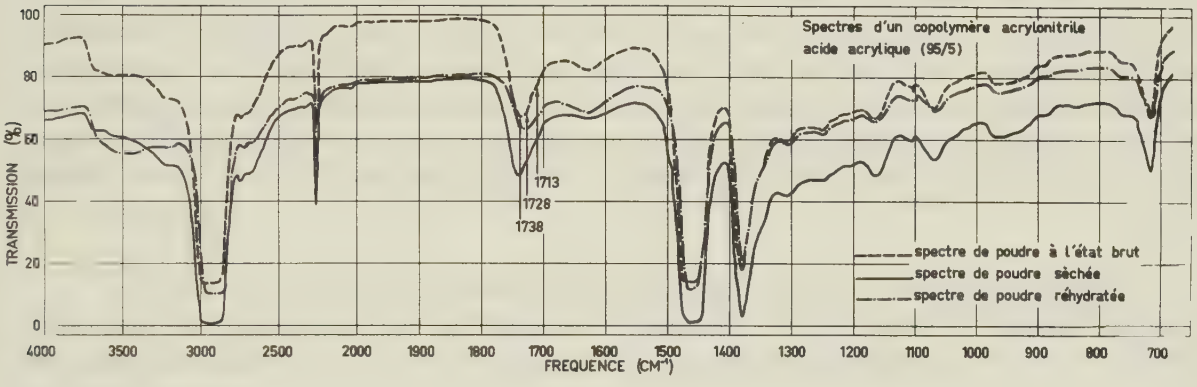


Fig. 32

CONCLUSIONS

Les études structurales du polyacrylonitrile, et particulièrement celles concernant ses copolymères, nécessitent de nombreux fractionnements selon des techniques longues, fastidieuses et coûteuses.

Nous avons mis au point un procédé continu de fractionnement basé sur le partage d'un polymère entre deux phases liquides non miscibles. Le choix des constituants a été particulièrement difficile puisque le polyacrylonitrile ne possède que peu de solvants. Nous avons étudié de façon particulièrement détaillée le diagramme triangulaire : nitrométhane, paranitrophénol, solution aqueuse de thiocyanate de sodium. La courbe qui limite le domaine à deux phases se déplace en présence de polymère. A l'équilibre, nous avons montré que la fraction retenue dans le milieu le moins solvant contenait les bas poids moléculaires. Ainsi, dès la mise en contact d'une phase contenant le haut polymère, avec une phase moins solvante n'en contenant pas, ce sont les molécules légères qui diffusent le plus rapidement à l'interface.

Pour extraire des poids moléculaires de plus en plus élevés, il faut une augmentation progressive du pouvoir solvant de la phase extractive; nous avons donc utilisé un système de variation continue de la concentration en thiocyanate.

La méthode est reproductible et les fractions obtenues semblent très peu polydispersées, comme le témoignent les analyses effectuées sur des mélanges de fractions connues et sur des échantillons préfractionnés par précipitation.

Cependant, les courbes de distribution obtenues n'ont qu'une valeur comparative et l'efficacité du fractionnement dépend du pouvoir solvant des phases.

Le partage du polyacrylonitrile entre deux phases non miscibles peut être étendu à ses copolymères à condition que la teneur du deuxième constituant ne soit pas trop élevée.

Après fractionnement du copolymère, la répartition des motifs de base, à l'intérieur de chaque fraction peut être étudiée par spectrophotométrie infrarouge. Un dosage des groupements esters est possible. Enfin, l'analyse d'échantillons inconnus peut être réalisée; cependant, des impuretés telles que l'eau ou le diméthylformamide changent la fréquence de vibration des groupements caractéristiques.

BIBLIOGRAPHIE

1) R.C. HOUTZ, Text. Research J. 20, 786 (1950)

2) P. HERRENT, J. Polym. Sci. 8, 346 (1952)

3) OTH et BISSCHOPS, Comptes rendus du 27ème Congrès International de Chimie Industrielle p. 426 Bruxelles (1954)

4) G. CIAMPA et H. SCHWINDT, La chimica e l'industria 37, 169 (1955)

5) N.V. MIKHAILOV et S.G. ZELIKMANN, Kolloid Zhur 18, 717 (1956)

6) A. GORDIJENKO, Faserforschung u. Text. Techn. 4, 499 (1953)

7) J. TERRIER, Thèse, Lyon (1958)

8) H. KOBAYASHI, J. Polym. Sci. 26, 230 (1957)

9) W. BADGLEY, V.J. FRILETTE, H. MARK, Industr. Engng Chem. 37, 227 (1945)

10) SITHOLA, KAILA, VIRKOLA, Makrom. chem. 11, 70 (1953)

11) A.I. GOLDBERG, W.P. HOHENSTEIN, H. MARK, J. Polym. Sci. 2, 504 (1947)

12) H. WESSLAU, Makrom. chem. 20, 111 (1956)

13) W.R. KRIGBAUM, J.E. KURZ, J. Polym. Sci. 41, 275 (1959)

14) F. HOWLETT et A.R. URQUHART, J. Text. Inst. 37 T 89 (1946)

15) D.G. DERVICHIAN, Research (London) 2, 210 (1949)

16) A. DOBRY, J. chim. Phys. 42, 109 (1945)

17) GAVORET, DUCLAUX, J. chim. Phys. 42, 41 (1945)

18) GREEN, VAUGHAN, chem. Ind. 829 (1958)

19) L. NICOLAS, Comptes rendus, 236, 809 (1953)

20) L. NICOLAS, Comptes rendus, 242, 2720 (1956)

21) TURSKA, LASZKOWSKI, J. Polym.Sci. 23, 285 (1957)

22) A.E. LEGER, P.A. GIGUERE, Canad. J. Res. 27, 387 (1949)

23) O. FUCHS, Makrom. Chem. 5, 245 (1950)

24) O. FUCHS, Makrom. Chem. 7, 259 (1951)

25) O. FUCHS, Z. electrochem. 60, 229 (1956)

26) V. DESREUX, Recueil, Trav. chim. Pays-Bas, 68, 789 (1949)

27) V. DESREUX, M.C. SPIEGELS Bull. Soc. chim. Belge 59, 476 (1950)

28) V. DESREUX, Proceeding Int. Collog. Makrom. Amsterdam 346 (1949)

29) P.S. FRANCIS, R.C. COOKE, J.H. ELLIOT, J. Polym. Sci. 31, 453 (1958)

30) P.M. HENRY, J. Polym. Sci. 34, 3 (1959)

31) W.R. KRIGBAUM, A.M. KOTLIAR, J. Polym. Sci. 32, 323 (1958)

32) P. PARRINI, F. SEBASTIANO, G. MESSINA, Makrom. Chem. 38 27 (1960)

33) E. TURSKA, L. UTRACKI, J. of Applied Polym. Sci. vol. II no 4, p. 46 (1959)

34) C.A. BAKER, R.J.P. WILLIAMS, J. Chem. Soc. 2352 (1956)

35) B.W.O. WIJGA, J. SCHOOTEN, J. BOERMA, Makromol. Chem. 36, 115 (1960)

36) H. MARK, G. SAIDO, Monatsh. Chem. 68 (1936)

37) S. CLAESSON, Arkiv. Kemi, Min. Geol B 26 A no 24

38) S. CLAESSON, Discussions Faraday Soc. 7, 321 (1949)

39) J.F. HOBBEN, H.H.G. JELLINEX, J. Polym. Sci. 11, 365 (1953)

40) G. KRAUS, J. DUGONE, Ind. Eng. Chem. 47,1809 (1955)

41) J. KORAL, R. ULLMAN, F.R. EIRICH, J. Phys. Chem. 62,541 (1958)

42) M.C. BROOKS, R.M. BADGER, J. Am. Chem. Soc. 72,1705 (1950)

43) H.A. SWENSON, Acta Chem. Scand. 9, 572 (1955)

44) H.A. SWENSON,Acta Chem. Scand. 10, 1393 (1956)

45) B. MILLER, E. PACSU, J. Polym. Sci. 41, 97 (1959)

46) D.W. BANNISTER, C.S.G. PHILIPS, R.J.P. WILLIAMS, Analyt. Chem. 26, 1451 (1954)

47) KERN, SCHMIDT, STEINWEHR, Makrom. Chem. 16, 74 (1955)

48) N.S. SCHNEIDER, J. Polym. Sci. 38, 552 (1959)

49) FRISH, M. HELLMAN, J. Polym. Sci. 38, 441 (1959)

50) DOUCET, Plastica 450 (1958)

51) S.J. YEH, H.L. FRISH, J. Polym. Sci. 27, 149 (1958)

52) D.C. PEPPER, P.P. RUTHERFORD, J. Applied Polym. Sci. vol. II, no 4, p. 100 (1959)

53) H.G. LANGHAMMER, Die Makromol. chem. 21, 74 (1956)

54) H.G. LANGHAMMER, Makromol. chem. 17, 74 (1955-1956)

55) H.G. LANGHAMMER, Zeitschrift für Elektrochemie 62, 458 (1958)

56) H.G. LANGHAMMER, Kolloid Z. 146, 44 (1956)

57) KOSSLER, KRESJA, J. Polym. Sci. 29, 69 (1958)

58) KOSSLER, KRESJA, J. Polym. Sci. 35, 308 (1959)

59) KOSSLER, STOLKA, Symposium über Makromoleküle in Wiesbaden (1959)

60) KORSCHING, WIRTZ, Ber. 73 B, 249 (1940)

61) J.H.S. GREEN, H.T. HOOKWAY, M.F. VAUGHAN, chem. and ind. 27, 862 (1958)

62) J.N. BRONSTED, Z. Physik chem. Bodenstein Festband, 257 (1931)

63) G.V. SCHULZ, E. NORDT, J. Prakt. chem. 155, 115 (1940)

64) K. UEBERREITER, T. GOTZE, Makromol. chem. 29, 01 (1959)

65) TAYLOR, J. Am. chem. Soc. 69, 635 (1947)

66) LOVELL, J. Am. chem. Soc. 63, 2070 (1941)

67) K.E. ALMIN, Acta chemica Scand. 11, 936 (1957)

68) K.E. ALMIN, Acta chemica Scand. 11, 1541 (1957)

69) K.E. ALMIN, Acta chemica Scand. 13, 1263 (1959)

70) L.C. CRAIG, Anal. chem. 22, 61 (1950)

71) L.C. CRAIG, Anal. chem. 23, 41 (1951)

72) L.C. CRAIG, Anal. chem. 24, 66 (1952)

73) L.C. CRAIG, Anal. chem. 26, 110 (1954)

74) P. HALBIG, US, 2. 671.768 (1954)

75) P. HALBIG, SWISS, 299. 716 (1954)

76) M.R. DALTON, American Viscose Corp. US, 2.585, 918 (1952)

77) P. HALBIG, SWISS, 295.072 (1954)

78) M.R. DALTON, American Viscose Corp. US, 2.588.334 (1952)

79) M.R. DALTON, American Viscose Corp. US, 2.588.335 (1952)

80) R.G. BEAMAN, Du Pont de Nemours, US, 2.658.879 (1954)

81) J.L. JUSTICE, Chemstrand Corp. US, 2.632.750 (1953)

82) A. CRESWELL, American Cyanamid Company, US. 2.605.246 (1952)

83) A.H. BECKETT, E.H. TINLEY "Titration in non aqueous solvents" The British Drug Houses POOLE England

84) KIRK OTHMER, Encyclopedia of chemical technology, vol.9, p.432

85) G. CHARLOT, D. BEZIER "Analyse quantitative minérale" Masson Paris, p.76 et 621

86) H. FRIND Faserf. u Textil Tech. 5, 540 (1954)

87) J. BISSCHOPS, J. Polymer. Sci. 17, 81 (1955)

88) P.F. ONYON, Trans. Faraday Soc. 52, 80 (1956)

89) P.F. ONYON, J. Polymer, Sci. 22, 13 (1956)

90) R.L. CLELAND, W.H. STOCKMAYER, J. Polymer, Sci. 17, 473 (1955)

91) G.V. SCHULZ, DINGLINGER Z Phys. Chem. B 43, 47 (1939)

92) D. HARMS, Anal. Chem. 25, 1140 (1953)

93) W.J. BURLANT, J.L. PARSONS, J. Polymer. Sci. 22, 249 (1956)

94) C.Y. LIANG, S. KRIMM, J. Polymer. Sci. 31, 513 (1958)

95) J. SCHURZ, H. BAYZER, H. STUBCHEN, Makrom. chem. 23, 152 (1957)

96) M.F. VAUGHAN, Nature, 188, 55 (1960)

97) L.H. PEEBLES, J. Am. chem. soc. 80, 5603 (1958)

98) A.N.J. HEYN, J. Polymer.Sci. 41, 23 (1959)

99) KEAVNEY, EBERLIN, J. Applied Polymer. Sci. vol.3, no 7, 47 (1960)

100) BATZER, Makrom. chem. 12, 94 (1954)

101) ÖHRN J. Polymer. Sci. 17, 137 (1955)

102) ÖHRN J. Polymer. Sci. 19, 199 (1956)

103) F. BUECHE, J. Polymer. Sci. 41, 549 (1959)

104) J. PORATH, P. FLODIN, Nature 183, 1657 (1959)

105) J. PORATH, Biochimica et Biophysica Acta 39, 193 (1960)

106) C. booth, J. Polymer. Sci. 45, 443 (1960)

107) C. GENTILHOMME, A. PIGUET, J. ROSSET, Ch. EYRAUD Bull. Soc. Chim. France, 901 (1960)

108) K. EDELMANN,Faserforschung und Textil Techn.11, 107 (1960)

109) P. LEBRETON, Bulletin de la Société Chimique de France, 2188 (1960).

Liste des ouvrages consultés

R.E. KIRK , D.F. OTHMER

Encyclopedia of Chemical Technology. The Interscience. Encyclopedia, Inc. New-York, 1955

H. MARK

Etat actuel de la Chimie et de la Physique des molécules géantes, Masson et Cie. Editeurs Paris, 1950

P. PIGANIOL ,

Macromolécules
Dunod, Paris, 1947

A. FINDLAY

The Phase Rule
Dover Publications Inc.
New-York, 1951

P.W. ALLEN

Techniques of Polymer Characterization
Butterworths Scientific Publications, London 1959

L.J. BELLAMY

The infrared spectra of Complex Molecules
Methuer & Co, London 1959

A.B.F. DUNCAN

Chemical Applications of Spectroscopy
Interscience Publishers Inc.
New-York 1956

D. HUMMEL

Kunststoff, Lack und Gummi Analyse
Carl Hanser Verlag München 1958

A.D. CROSS

Introduction to Practical infrared spectroscopy
Butterworths Scientific Publications
London 1960

TABLE DES MATIERES

Page

INTRODUCTION 1

Première partie

NOUVELLE METHODE DE FRACTIONNEMENT DU POLYACRYLONITRILE

TRAVAUX ANTERIEURS 3

I) Méthodes par précipitation fractionnée 3

1. Précipitation par addition d'un non-solvant 3
2. Précipitation par évaporation de solvant 4
3. Précipitation par abaissement progressif de la température des solutions 4

II) Méthodes par dissolution fractionnée 5

1. Coacervation 6
2. Extraction sur film 6
3. Extraction sur colonne à température constante 7
4. Extraction sur colonne avec gradient de température 7

III) Méthodes diverses 7

1. Chromatographie sur colonne 7
2. Thermodiffusion 8
3. Dialyse 8
4. Partage entre deux solvants liquides non miscibles 9

CHOIX D'UNE NOUVELLE METHODE DE FRACTIONNEMENT 11

PURIFICATION DES SOLVANTS 13

ETUDE DU SYSTEME DE SOLVANTS SANS POLYMERE 16

I) Principes généraux des mélanges ternaires 16

II) Etude expérimentale 17

Page

1. Détermination des courbes d'équilibre 17
2. Variation des diagrammes en fonction de la température 17
3. Variation des diagrammes en fonction de la concentration en thiocyanate 20
4. Détermination des diamètres rectilignes et du point nodal P 20

- Dosage du nitrométhane 20
- Dosage du paranitrophénol : par bromuration 20
  par titration de l'acidité
- Dosage du thiocyanate 21
- Dosage de l'eau 22

INTRODUCTION DU POLYMERE DANS LE SYSTEME DE SOLVANTS

I) Modification des courbes du diagramme ternaire 27

II) Etude de la répartition du polymère entre les deux phases 28

III) Etude des cas anormaux 29

PRINCIPE DU FRACTIONNEMENT 35

DESCRIPTION DE L'APPAREIL 36

REALISATION DU FRACTIONNEMENT 39

I) Fractionnement proprement dit 39

1. Température de fractionnement 39
2. Quantité de polymère 39
3. Solutions 40

- appareil à fractionnement 40
- mélangeur 40
- réservoir 41

4. Mode opératoire 43

II) Précipitation du polymère 44

III) Centrifugation du polymère 44

IV) Mesure des masses moléculaires 45

Page

INTERPRETATION DES MESURES EXPERIMENTALES

COURBES DE DISTRIBUTION 49

Définitions 49
Construction 50

ETUDE DETAILLEE DU FRACTIONNEMENT 52

I) Quantité de polymère extrait dans chaque tube à essais 52
II) Etude du gradient en NaSCN dans la phase extractive 53
III) Concentration en thiocyanate à la sortie de l'appareil 55
IV) Etude de la variation du rapport des phases en cours de fractionnement 55

RESULTATS 59

I) Reproductibilité de la méthode 59
II) Efficacité du fractionnement 60
1. Valeurs extrêmes obtenues 60
2. Mélange de fractions extrêmes et refractionnement 60
3. Refractionnement de fractions obtenues par précipitation 62

III) Autres résultats 62

POSSIBILITE DE FRACTIONNEMENT PAR LA PHASE LEGERE 70

Deuxième partie

ETUDE DES COPOLYMERES

INTRODUCTION 73

DOSAGE DES GROUPEMENTS ESTERS DANS LES COPOLYMERES D'ACRYLONITRILE ET D'ACRYLATE OU DE METHACRYLATE DE METHYLE 74

I) Principe 74
II) Mode opératoire et résultats 74
III) Courbe 75
IV) Précision des résultats 75
V) Pratique du dosage 76

Page

DIFFERENCIATION DES COPOLYMERES A FONCTION ESTER ET ACIDE 78

I) Copolymères à fonction ester : différenciation des copolymères d'acrylate et de méthacrylate de méthyle 78

II) Copolymères à fonction acide 80

CONCLUSION 81

BIBLIOGRAPHIE 82

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

LES PILES A COMBUSTIBLE

Vu :
Les Membres du Jury,

signé : MM. J. COLONGE
J. CHOPIN
Ch. EYRAUD
J. CORBIERE
A. PIGUET

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences,

signé : H. GAUTHIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :
Lyon, le 7.2.61
Le Recteur :

Président du Conseil de l'Université,

signé : P. LOUIS